

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-233238

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 09-338371 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1997 (72)Inventor : ONO YOSHIYUKI
IMAI AKIRA
HIROSE HIDEKAZU
SATO KATSUHIRO

(30)Priority

Priority	08336161	Priority	16.12.1996	Priority	JP
number :		date :		country :	

(54) OPTICAL SEMICONDUCTOR ELECTRODEPHOTOELECTRIC TRANSDUCERAND
PHOTOELECTRIC TRANSFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical semiconductor electrode which is excellent in photoelectric transfer efficiency, stability and durability and can attain easy manufacture by fixing a film including aliphatic hydrocarbon radicals having halogen atoms and pigment having functional groups capable of reacting to the halogen atoms on the surface of the film.

SOLUTION: This electrode involves a semiconductor substrate material, a chemical adsorption film selected from a compound expressed by a formula (I) $R_1M_1Y_1$ 3a, formula (II) $R_1R_2M_1Y_1$ 2a, formula (III) $R_1R_2R_3M_1Y_1$ and a formula (IV) R_1-SH (where R_1 : saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon radicals, aromatic hydrocarbon radicals or complex ring radicals including halogen atoms, R_2R_3 : aliphatic hydrocarbon radicals, aromatic hydrocarbon radicals or complex ring radicals in the same radicals, saturated or unsaturated condition as R_1M_1 : 4-valence

element except carbon and Y¹: hydrolysis functional group) and a pigment expressed by a formula having a functional group which can react to the halogen atoms absorbed in the surface of the chemical adsorption film.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An optical semiconductor electrode comprising:

A semiconductor material.

A film chosen from a compound expressed with following formula (I) formed in the surface of this semiconductor material, formula (II), formula (III), and formula (IV) according to a kind at least.

A halogen atom and coloring matter which has a functional group in which a reaction is possible which were fixed to the surface of this film.

formula (I) $R^1M^1Y^1_3$ type (II) $R^1R^2M^1Y^1_2$ type (III) $R^1R^2R^3M^1Y^1$ type (IV) R^1-SH -- however, R^1 expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation containing at least one halogen atom, or an unsaturation, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group among these formulas. R^2 and R^3 express an aliphatic hydrocarbon group of same basis, saturation, or an unsaturation as R^1 , an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group. M^1 expresses tetravalent elements other than carbon. Y^1 is a hydrolytic functional group and expresses a halogen atom or an alkoxy group.

[Claim 2] A halogen atom and the optical semiconductor electrode according to claim 1 in which a functional group in which a reaction is possible is chosen from a carboxyl group and primary amine.

[Claim 3] The optical semiconductor electrode according to claim 1 or 2 in which M^1 is chosen from silicon, germanium, tin, titanium, and a zirconium.

[Claim 4] The optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 3 in which coloring matter is chosen from a compound expressed with following formula (V), formula (VI), formula (VII), formula (VIII), formula (IX), formula (X), formula (XI), and formula (XII) and which is a kind at least.

Formula (V)

[Formula 1]

In said formula (V), R^4 , R^5 , and R^6 express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-OH$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. m expresses 1, 2, 3, or 4. R^7 expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z^1 expresses a hydrogen atom, $-NH_2$, $-NHR^8$, $-OH$, or $-COOH$. n expresses 0, 1, or 2. R^8 expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

Formula (VI)

[Formula 2]

In said formula (VI), R^{11} , R^{12} , and R^{13} express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-OH$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. m expresses 1 or 2. R^{14} and R^{15} express a hydrogen atom, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. X^{1-} expresses a counter ion. R^{16} expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z^2 expresses a hydrogen atom, $-NH_2$, $-NHR^{17}$, $-OH$, or $-COOH$. n expresses 0, 1, or 2. R^{17} expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. However, when all of R^{14} , R^{15} , and R^{16} are bases other than a hydrogen atom, Z^2 expresses $-NH_2$, $-NHR^{17}$, $-OH$, or $-COOH$, and n expresses 1 or 2.

Formula (VII)

[Formula 3]

In said formula (VII), M^2 expresses Fe, Ru, or Os. X^2 expresses a halogen atom, $-OH$, $-CN$, or $-SCN$. $R^{21} - R^{24}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{25}$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, the aromatic hydrocarbon group that may be replaced, or a heterocycle group. R^{25} expresses the basis, aliphatic hydrocarbon group, or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $R^{21} - R^{24}$ expresses $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{25}$, or a pyridyl group.

Formula (VIII) [Formula 4]

In said formula (VIII), M^3 expresses Fe, Ru, or Os. X^3 expresses a halogen atom, $-SO_4$, $-ClO_4$, $-OH$, $-CN$, or $-SCN$. n expresses 0, 1, or 2.

$R^{31} - R^{36}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^8$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle group. R^{37} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $R^{31} - R^{36}$ expresses the basis chosen from $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{37}$, or a pyridyl group.

Formula (IX)

[Formula 5]

In said formula (IX), M^4 expresses Fe, Ru, or Os. $R^{41} - R^{51}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{53}$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle group. R^{53} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $R^{41} - R^{51}$ expresses the basis chosen from $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{53}$, or a pyridyl group.

Formula (X)

[Formula 6]

In said formula (X), M^5 expresses (H)₂, Mg, TiO, VO, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, GaOH, GaCl, InOH, InCl, or SnO. $R^{61} - R^{64}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-NH_2$, $-NHR^{65}$, $-OH$, $-COOH$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, the aromatic hydrocarbon group that may be replaced, or a heterocycle group. At least one of $R^{61} - R^{64}$ expresses $-NH_2$, $-NHR^{65}$, $-OH$, or $-COOH$. R^{65} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. k, l, m, and n express 1 or 2.

Formula (XI)

[Formula 7]

In said formula (XI), M^4 expresses (H)₂, Mg, Zn, nickel, Co, Cu, or Pd. $R^{71} - R^{78}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, the alkoxy group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, and the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. $A^1 - A^4$ express the aromatic hydrocarbon group or heterocycle group which may be replaced. At least one of $A^1 - A^4$ expresses the phenyl group

or pyridyl group replaced by -NH_2 , -NHR^{79} , -OH , or -COOH . R^{79} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

Formula (XII)

[Formula 8]

In said formula (XII), A^5 , - Express an aromatic hydrocarbon group replaced by an aliphatic hydrocarbon group replaced by NH_2 , -NHR^{81} , -OH , -COOH , or a pyridyl group, -NH_2 , -NHR^{81} , -OH , -COOH , or a pyridyl group, or a pyridyl group. R^{81} expresses an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

[Claim 5]The optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 4 in which a semiconductor material is chosen from titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, a zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, and strontium titanate.

[Claim 6]The optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 4 whose semiconductor material is titanium oxide.

[Claim 7]A photoelectric conversion device which has a means to connect an electrode of a couple arranged in an electrolytic solution, and an electrode of this couple so that energization is possible, and is characterized by at least one side of the electrodes of this couple being the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 8]A photoelectric conversion method, wherein it is the photoelectric conversion method of irradiating an electrode of a couple which was mutually connected so that energization was possible, and has been arranged in an electrolytic solution, and producing a photoelectric conversion reaction and at least one side of the electrodes of this couple is the optical semiconductor electrode according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 9]A photoelectric conversion method according to claim 8 that a photoelectric conversion reaction is an electrolysis reaction.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates light energy

to an optical semiconductor electrode convertible into electrical energy etc., a photoelectric conversion device, and the photoelectric conversion method about an optical semiconductor electrode, a photoelectric conversion device, and the photoelectric conversion method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Increase of the global warming by combustion of a fossil fuel and the energy need accompanying the increase in population poses a big problem in connection with human beings' fate. To say nothing of sunlight, since ancient times, the environment of the earth has been cherished till the present and it has become an energy source of all the living things including human beings. These days, it is infinite and using sunlight as a clean energy source which does not generate a toxic substance is examined. As a device which transforms light energy into electrical energy directly, the solar cell in which pn junction was formed on inorganic semiconductors, such as silicon and gallium arsenide, is known well, and it is put in practical use as a power supply of the object for remote places, or a portable electronic device, etc. However, conversion efficiency with these expensive solar cells is acquired. On the other hand, since the energy and cost which manufacture takes are very high, there is a problem that it is difficult to use as an energy resource.

[0003] The wet solar cell using the photoelectrochemical reaction which occurs by the interface of a semiconductor and an electrolytic solution on the other hand considering light energy as an option which changes to electrical energy is known. The titanium oxide used here and an oxide semiconductor like the tin oxide, As compared with semiconductors, such as the above-mentioned silicon and gallium arsenide, far low energy, In titanium oxide and the zinc oxide which can manufacture at cost and are expected especially as a conversion material and which are stable optical semiconductors, the band gap is as large as 3 eV, and since only about 4% of ultraviolet radiation of sunlight can be used, there is a problem that a high energy conversion efficiency cannot be expected.

[0004] On the surface of an optical semiconductor, then, organic coloring matter, such as a xanthene dye and cyanine dye, By using for a photoelectrical pole the modified electrode to which make a small material of band gaps, such as transition metal complexes, such as tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium (II), come to stick automatically, it is reported that light energy electrical energy conversion efficiency

may be improved (T. -- Osa, M. Fujihira, *ibid.*, and 264, 349 (1976).) Brian O'Regan, Michael Gratzel, *Nature*, 353, 736 (1991), JP, 1-220380, A, etc.

[0005] However, in the above electrodes to which make coloring matter come to stick automatically on the surface of an optical semiconductor, chemical stability, electrochemical stability, etc. were insufficient, and in order for the adsorbed coloring matter to tend to ***, there was a problem that a durable field was insufficient.

[0006] The method of fixing coloring matter on the surface of a semiconductor via gamma-aminopropyl triethoxysilane as art which solves many problems in the above former is proposed (JP, 55-124964, A). However, only a little coloring matter can be fixed on the surface of a semiconductor also by this method, but there is a problem that the function as an electrode is not enough.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves many problems in said former, and makes it a technical problem to attain the following purposes. Namely, this invention can absorb sunlight efficiently, can perform energy conversion, is excellent in photoelectric conversion efficiency, stability, and endurance, and aims to let manufacture provide a suitable photoelectric conversion device to enforce the photoelectric conversion method using an easy optical semiconductor electrode and this optical semiconductor electrode, and this photoelectric conversion method.

[0008]

[Means for Solving the Problem] An optical semiconductor electrode which this invention persons absorb sunlight effectively and can transform light energy into electrical energy and chemical energy efficiently, If an optical semiconductor electrode which fixes coloring matter on the surface of a semiconductor with a specific technique is used as a photoelectrical pole as a result of repeating research wholeheartedly about a photoelectric conversion device and a photoelectric conversion method, It found out that could absorb sunlight efficiently, and could perform energy conversion, and this optical semiconductor electrode was excellent in endurance and stability. This invention is based on the above-mentioned knowledge by an artificer of this invention, etc., and said The means for solving a technical problem is as follows. namely [0009] A film chosen from a compound which are following formula (I) formed in the surface of <1> semiconductor material and this semiconductor material, formula (II), formula (III), and formula (IV), and is expressed according to a kind

at least, It is an optical semiconductor electrode which has a halogen atom and coloring matter which has a functional group in which a reaction is possible which were fixed to the surface of this film, and is characterized by things.

formula (I) $R^1M^1Y^1_3$ type (II) $R^1R^2M^1Y^1_2$ type (III) $R^1R^2R^3M^1Y^1$ type (IV) R^1-SH -- however, R^1 expresses an aliphatic hydrocarbon group of saturation containing at least one halogen atom, or an unsaturation, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group among these formulas. R^2 and R^3 express an aliphatic hydrocarbon group of same basis, saturation, or an unsaturation as R^1 , an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group. M^1 expresses tetravalent elements other than carbon. Y^1 is a hydrolytic functional group and expresses a halogen atom or an alkoxy group.

A functional group in which <2> halogen atoms and a reaction are possible is an optical semiconductor electrode given in the above <1> chosen from a carboxyl group and primary amine.

<3> M^1 is an optical semiconductor electrode given in the above <1> or <2> chosen from silicon, germanium, tin, titanium, and a zirconium.

<4> coloring matter is an optical semiconductor electrode given in either of <3> from the above <1> which is chosen from a compound expressed with following formula (V), formula (VI), formula (VII), formula (VIII), formula (IX), formula (X), formula (XI), and formula (XII) and which is a kind at least.

Formula (V)

[0010]

[Formula 9]

[0011]In said formula (V), R^4 , R^5 , and R^6 express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-OH$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. m expresses 1, 2, 3, or 4. R^7 expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z^1 expresses a hydrogen atom, $-NH_2$, $-NHR^8$, $-OH$, or $-COOH$. n expresses 0, 1, or 2. R^8 expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

Formula (VI)

[0012]

[Formula 10]

[0013]In said formula (VI), R^{11} , R^{12} , and R^{13} express a hydrogen atom, a

halogen atom, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or an aromatic hydrocarbon group that may be replaced. m expresses 1 or 2. R^{14} and R^{15} express a hydrogen atom, an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or an aromatic hydrocarbon group that may be replaced. X^{1-} expresses a counter ion. R^{16} expresses an aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z^2 expresses a hydrogen atom, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^{17}$, $-\text{OH}$, or $-\text{COOH}$. n expresses 0, 1, or 2. R^{17} expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. However, when all of R^{14} , R^{15} , and R^{16} are bases other than a hydrogen atom, Z^2 expresses $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^{17}$, $-\text{OH}$, or $-\text{COOH}$, and n expresses 1 or 2.

Formula (VII)

[0014]

[Formula 11]

[0015] In said formula (VII), M^2 expresses Fe, Ru, or Os. X^2 expresses a halogen atom, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, or $-\text{SCN}$. $\text{R}^{21} - \text{R}^{24}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^{25}$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, the aromatic hydrocarbon group that may be replaced, or a heterocycle group. R^{25} expresses the basis, aliphatic hydrocarbon group, or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $\text{R}^{21} - \text{the R}^{24}$ expresses $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^{25}$, or a pyridyl group.

Formula (VIII) [0016]

[Formula 12]

[0017] In said formula (VIII), M^3 expresses Fe, Ru, or Os. X^3 expresses a halogen atom, $-\text{SO}_4$, $-\text{ClO}_4$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, or $-\text{SCN}$. n expresses 0, 1, or 2. $\text{R}^{31} - \text{R}^{36}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^8$, an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle group. R^{37} expresses an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $\text{R}^{31} - \text{the R}^{36}$ expresses a basis chosen from $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^{37}$, or a pyridyl group.

Formula (IX)

[0018]

[Formula 13]

[0019]In said formula (IX), M^4 expresses Fe, Ru, or Os. $R^{41} - R^{51}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{53}$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle group. R^{53} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $R^{41} - R^{51}$ expresses the basis chosen from $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{53}$, or a pyridyl group.

Formula (X)

[0020]

[Formula 14]

[0021]In said formula (X), M^5 expresses $(H)_2$, Mg, TiO, VO, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, GaOH, GaCl, InOH, InCl, or SnO. $R^{61} - R^{64}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-NH_2$, $-NHR^{65}$, $-OH$, $-COOH$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, the aromatic hydrocarbon group that may be replaced, or a heterocycle group. At least one of $R^{61} - R^{64}$ expresses $-NH_2$, $-NHR^{65}$, $-OH$, or $-COOH$. R^{65} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. k, l, m, and n express 1 or 2.

Formula (XI)

[0022]

[Formula 15]

[0023]In said formula (XI), M^4 expresses $(H)_2$, Mg, Zn, nickel, Co, Cu, or Pd. $R^{71} - R^{78}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, the alkoxy group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, and the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. $A^1 - A^4$ express the aromatic hydrocarbon group or heterocycle group which may be replaced. At least one of $A^1 - A^4$ expresses the phenyl group or pyridyl group replaced by $-NH_2$, $-NHR^{79}$, $-OH$, or $-COOH$. R^{79} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

Formula (XII)

[0024]

[Formula 16]

[0025]In said formula (XII), A⁵, - Express an aromatic hydrocarbon group replaced by an aliphatic hydrocarbon group replaced by NH₂, -NHR⁸¹, -OH, -COOH, or a pyridyl group, -NH₂, -NHR⁸¹, -OH, -COOH, or a pyridyl group, or a pyridyl group. R⁸¹ expresses an aliphatic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

[0026]<5>.semiconductor materials are optical semiconductor electrodes given in either of <4> from the above <1> chosen from titanium oxide, tin oxide, tungstic oxide, a zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, and strontium titanate.

<6> semiconductor materials are optical semiconductor electrodes given in either of <4> from the above <1> which is titanium oxide.

It has a means to connect an electrode of a couple arranged in <7> electrolytic solutions, and an electrode of this couple so that energization is possible, and at least one side of the electrodes of this couple is a photoelectric conversion device characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <6>.

<8> It is the photoelectric conversion method of irradiating an electrode of a couple which was mutually connected so that energization was possible, and has been arranged in an electrolytic solution, and producing a photoelectric conversion reaction, At least one side of the electrodes of this couple is the photoelectric conversion method characterized by being an optical semiconductor electrode of a statement from the above <1> at either of <6>.

<Nine> photoelectric conversion reactions are the photoelectric conversion methods given in the above <8> which is an electrolysis reaction.

[0027]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, it explains to details per the optical semiconductor electrode of this invention, a photoelectric conversion device, and photoelectric conversion method.

[0028](Optical semiconductor electrode) This invention is characterized by an optical semiconductor electrode comprising the following.

Semiconductor material.

The film formed in the surface of this semiconductor material.

Coloring matter fixed to the surface of this film.

[0029]- Semiconductor material - There is no restriction in particular about the shape of said semiconductor material, structure, and a size,

and it can choose suitably according to the purpose. Said semiconductor material is used as a substrate. As said substrate, it may be a substrate which consists only of semiconductor materials, for example, and may be a substrate which forms the coating membrane by a semiconductor material on substrates by a suitably selected material, such as glass. As said semiconductor material, there is no restriction in particular and it can choose from an n-type semiconductor, a p-type semiconductor, etc. suitably according to the purpose.

[0030]As an n-type semiconductor, titanium oxide, a cadmium sulfide, strontium titanate, tungstic oxide, a zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, tin oxide, molybdenum disulfide, etc. are mentioned, for example. As a p-type semiconductor, gallium phosphide, gallium arsenide, indium phosphide, etc. are mentioned, for example. Also in these, titanium oxide, the tin oxide, tungstic oxide, a zinc oxide, indium oxide, niobium oxide, and strontium titanate are preferred in respect of the characteristic, chemical stability, and manufacturability, and especially titanium oxide is preferred.

[0031]- Film - Said film is a chemical adsorption film (a chemical-absorption monomolecular film or a chemical-absorption built up film) chosen from the compound expressed with following formula (I), formula (II), formula (III), and formula (IV) according to a kind at least. formula (I) $R^1M^1Y^1_3$ type (II) $R^1R^2M^1Y^1_2$ type (III) $R^1R^2R^3M^1Y^1$ type (IV) R^1-SH -- however, R^1 expresses the aliphatic hydrocarbon group of the saturation containing at least one halogen atom, or an unsaturation, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group among these formulas. R^2 and R^3 express the aliphatic hydrocarbon group of the same basis, saturation, or unsaturation as R^1 , an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group. M^1 expresses tetravalent elements other than carbon. Y^1 is a hydrolytic functional group and expresses a halogen atom or an alkoxy group.

[0032]Said film makes a kind react that it is few as being chosen as said semiconductor material from the compound expressed with said formula (I) which has a halogen atom which is a weak reaction group of an interaction with this semiconductor material, formula (II), formula (III), and formula (IV), and is formed in the surface of this semiconductor material.

[0033]As an example of a compound expressed with said formula (I) - (IV), p-bromophenyltrichlorosilane [$p-BrPhSiCl_3$], p-bromo phenyltrimethoxysilane [$p-BrPhSi(OCH_3)_3$], o-bromophenyltrichlorosilane [$o-BrPhSiCl_3$], o-bromo phenyltrimethoxysilane [$o-BrPhSi(OCH_3)_3$], m-bromophenyltrichlorosilane [$m-BrPhSiCl_3$], m-bromo phenyltrimethoxysilane [$m-BrPhSi(OCH_3)_3$], (p-bromomethyl)

Phenyltrichlorosilane [p-BrCH₂PhSiCl₃], (p-bromomethyl)
 Phenyltrimethoxysilane [p-BrCH₂PhSi(OCH₃)₃], Bromomethyl
 trichlorosilane [BrCH₂SiCl₃], bromomethyl trichloro germane
 [BrCH₂GeCl₃], bromomethyl trimethoxysilane [BrCH₂Si(OCH₃)₃],
 Bromomethyl trimethoxy germane [BrCH₂germanium(OCH₃)₃], Bromomethyl
 triethoxysilane [BrCH₂Si(OCH₂CH₃)₃], Bromomethyl dimethylchlorosilicane
 [BrCH₂Si(CH₃)₂Cl] bromomethyl dimethylchloro germane
 [BrCH₂germanium(CH₃)₂Cl], [0034]2-bromoethyltrichlorosilane
 [CH₃CHBrSiCl₃], 2-bromoethyltrichloro germane [CH₃CHBrGeCl₃], 1.2-
 dibromoethyltrichlorosilane [BrCH₂CHBrSiCl₃], 1.2-dibromoethyltrichloro
 germane [BrCH₂CHBrGeCl₃], 3-bromopropyl trichloro germane [Br(CH₂)₃
 GeCl₃], 4-bromo butyldimethyl chlorosilicane [Br(CH₂)₃Si(CH₃)₂Cl],
 3-bromopropyl trichlorosilane [Br(CH₂)₃SiCl₃], 3-bromopropyl
 trimethoxysilane [Br(CH₂)₃Si(OCH₃)₃], 3-bromopropyl triethoxysilane
 [Br(CH₂)₃Si(OCH₂CH₃)₃] 8-bromooctyltrichlorosilane [Br(CH₂)₈SiCl₃], 8-
 bromooctyl trimethoxysilane [Br(CH₂)₈Si(OCH₃)₃], 8-bromooctyl
 triethoxysilane [Br(CH₂)₈Si(OCH₂CH₃)₃], 8-
 bromooctyldimethylchlorosilicane [Br(CH₂)₈Si(CH₃)₂Cl], 11-
 bromoundecyltrichlorosilane [Br(CH₂)₁₁SiCl₃], 11-bromoundecyl
 trimethoxysilane [Br(CH₂)₁₁Si(OCH₃)₃], 11-bromoundecyl triethoxysilane
 [Br(CH₂)₁₁Si(OCH₂CH₃)₃], 3-bromopropyl trichloro germane [Br(CH₂)₃
 GeCl₃], bromomethyl tribromo germane [BrCH₂GeBr₃], [0035]p-chlorophenyl
 trichlorosilane [p-ClPhSiCl₃], p-chlorophenyl trimethoxysilane [p-
 ClPhSi(OCH₃)₃], m-chlorophenyl trichlorosilane [m-ClPhSiCl₃], o-
 chlorophenyl trimethoxysilane [o-ClPhSi(OCH₃)₃], (p-chloromethyl)
 Phenyltrichlorosilane [p-ClCH₂PhSiCl₃], (p-chloromethyl)
 Phenyltrimethoxysilane [p-ClCH₂PhSi(OCH₃)₃], (p-chloromethyl)
 Phenylmethyl dichlorosilane [p-ClCH₂PhSi(CH₃)Cl₂], (p-chloromethyl)
 Phenyldimethylchlorosilicane [p-ClCH₂PhSi(CH₃)₂Cl], (p-chloromethyl)
 FENIRUTORI n-propoxysilane [p-ClCH₂PhSi(O-n-C₃H₇)₃], (p-chloromethyl)
 Trichlorosilane [p-ClCH₂Ph(CH₂)₂SiCl₃] (phenylethyl), (p-chloromethyl)
 Methyl di chlorosilicane [p-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂] (phenylethyl), (p-
 chloromethyl) Dimethylchlorosilicane [p-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl]
 (phenylethyl), (p-chloromethyl) Trimethoxysilane [p-ClCH₂Ph(CH₂)₂
 Si(OCH₃)₃] (phenylethyl), (m-chloromethyl) Trichlorosilane [m-
 ClCH₂Ph(CH₂)₂SiCl₃] (phenylethyl), (m-chloromethyl) Methyl di
 chlorosilicane [m-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂] (phenylethyl), (m-
 chloromethyl) Dimethylchlorosilicane [m-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl]
 (phenylethyl), (m-chloromethyl) Trimethoxysilane [m-ClCH₂Ph(CH₂)₂
 Si(OCH₃)₃] (phenylethyl), (o-chloromethyl) Trichlorosilane [o-
 ClCH₂Ph(CH₂)₂SiCl₃] (phenylethyl), (o-chloromethyl) Methyl di
 chlorosilicane [o-ClCH₂Ph(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂] (phenylethyl), (o-

chloromethyl) Dimethylchlorosilicane [$\text{o-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$]
 (phenylethyl), (o-chloromethyl) Trimethoxysilane (phenylethyl) [$\text{o-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], [0036]Chloromethyl trichlorosilane
 $[\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3]$, Trichloromethyl trichlorosilane [$\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$],
 Trichloromethyl trichloro germane [$\text{ClCH}_2\text{GeCl}_3$], Chloromethyl
 trimethoxysilane [$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], Chloromethyl triethoxysilane
 $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$, Chloromethyl trimethoxy germane
 $[\text{ClCH}_2\text{germanium}(\text{OCH}_3)_3]$, Chloromethyl dimethylchlorosilicane
 $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$, Chloromethyl methyldi chlorosilicane [$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$],
 Chloromethyl methyldiethoxysilane [$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$],
 Chloromethyl methyldi isopropoxysilane [$\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$],
 Bis(chloromethyl)dichlorosilane [$(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2$],
 Bis(chloromethyl)methylchlorosilicane [$(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCH}_3\text{Cl}$], 1-
 chloroethyltrichlorosilane [$\text{ClCHCH}_3\text{SiCl}_3$], 1,2-
 dichloroethyltrichlorosilane [$\text{CH}_2\text{ClCHClSiCl}_3$], (Dichloromethyl)
 Trichlorosilane [$\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3$], (Dichloromethyl) Methyldi chlorosilicane
 $[\text{CHCl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$, (Dichloromethyl) Dimethylchlorosilicane
 $[\text{CHCl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$, 2-chloroethyltrichlorosilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$], 2-
 chloro ethyltriethoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$] 2-chloroethyl
 methyldi chlorosilicane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$], 2-chloroethyl methyl
 dimethoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$], 2-(chloromethyl)
 allyltrichlorosilane [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_3$], 1-(chloromethyl)
 allyltrichlorosilane [$\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})=\text{CH}_2\text{SiCl}_3$], 3-chloropropyl
 trichlorosilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$], 3-chloropropyl trichloro germane
 $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3]$, 3-chloropropyl dimethylchlorosilicane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$],
 3-chloropropyl dimethyl germane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{germanium}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$],
 3-chloropropyl methyldi chlorosilicane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$] 3-
 chloropropyl phenyl dichlorosilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiPhCl}_2$], 3-chloropropyl
 dimethyl methoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$], 3-
 chloropropyltrimetoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 3-chloropropyl
 triethoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$], 3-
 chloropropylmethyldimethoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$], 3-
 chloropropyl methyldiethoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$], 4-
 chlorobutyl dimethylchlorosilicane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$], 8-
 chlorooctyltrichlorosilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$] 8-chlorooctyl
 trimethoxysilane [$\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], 8-chlorooctyl triethoxysilane
 $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$, [0037]p-iodophenyltrichlorosilane [p-IPhSiCl_3],
 p-iodo phenyltrimethoxysilane [$\text{p-IPhSi}(\text{OCH}_3)_3$], (p-iodomethyl)
 Phenyltrichlorosilane [$\text{p-ICH}_2\text{PhSiCl}_3$], (p-iodomethyl)
 Phenyltrimethoxysilane [$\text{p-ICH}_2\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$], Iodomethyltrichlorosilane
 $[\text{ICH}_2\text{SiCl}_3]$, Iodo methyl trimetoxysilane [$\text{ICH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$], Iodomethyl
 triethoxysilane [$\text{ICH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$], 3-iodopropyltrichlorosilane [$\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$],

SiCl_3], 3-iodo propyltrimethoxysilane $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 3-iodopropyl triethoxysilane $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$, 8-iodooctyltrichlorosilane $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3]$, 8-iodooctyl trimethoxysilane $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 8-iodooctyl triethoxysilane $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$, [0038](3-glycidoxy propyl) Trimethoxysilane $[\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, Acetoxyethyltrichlorosilane $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$, Acetoxy ethyltriethoxysilane $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$, Acetoxy ethyltrimethoxysilane $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$, 3-bromopropyl thiol $[\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$, 8-bromooctyl thiol $[\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$, 8-bromoundecyl thiol $[\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}]$, p -- a - bromophenyl thiol o[$[\text{p-BrPhSH}]$]-bromophenyl thiol $[\text{o-BrPhSH}]$ m-bromophenyl thiol $[\text{m-BrPhSH}]$ and a phenyl (p-bromomethyl) thiol $[\text{p-BrCH}_2\text{PhSH}]$. 3-chloropropyl thiol $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$, 8-chlorooctyl thiol $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$, A p-chlorophenyl thiol $[\text{p-ClPhSH}]$ o-chlorophenyl thiol $[\text{o-ClPhSiH}]$, m-chlorophenyl thiol $[\text{m-ClPhSH}]$, a phenyl (p-chloromethyl) thiol $[\text{p-ClCH}_2\text{PhSH}]$, 3-iodopropyl thiol $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$, 8 -- a - iodooctyl thiol p[$[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$]-iodophenyl thiol $[\text{o-IPhSiH}]$ m-iodophenyl thiol $[\text{m-IPhSH}]$, a phenyl (p-iodomethyl) thiol $[\text{p-ICH}_2\text{PhSH}]$, etc. are mentioned. "Ph" expresses a phenyl group or a phenylene group among these formulas. These compounds may be used by an one-sort independent, and may use two or more sorts together.

[0039]A silane compound is preferred in respect of composition being easy, a kind being abundant also in these compounds, reactivity being high, and the intensity of combination being high etc. In the case of the thing applicable to the compound expressed with said formula (I), three Y^1 . When R^2 is the same as R^1 , by corresponding to the compound which is said formula (II) and is expressed two Y^1 and R^2 . And when R^2 and R^3 are the same as R^1 , by corresponding to the compound which is said (III) and is expressed Y^1 , R^2 , and R^3 . Since it reacts to the hydroxyl group in the surface of said semiconductor base material, etc., respectively and a covalent bond is formed, associative strength with said semiconductor material per molecule of this compound is firmer.

[0040]Also in these compounds, correspond to said formula (II) and R^2 . The saturation of the carbon numbers 1-20 or an unsaturation, In the case of what is an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group, Y^1 and R^2 , Correspond to said (III) and R^2 and R^3 . And the saturation of the carbon numbers 1-20 or an unsaturation, Since in the case of what is an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle-containing type group only Y^1 reacts to the hydroxyl group in the surface of said semiconductor material, etc., respectively and a covalent bond is formed, lessening the number of combination with

said semiconductor material per molecule of an above-mentioned compound -- things are made and many above-mentioned compounds can be introduced more into the surface of said semiconductor material.

[0041]- Coloring matter - Said coloring matter has at least one functional group in which a halogen atom and a reaction are possible, As being suitably chosen from the compound which shows sensitization and should just be expressed with following formula (V), formula (VI), formula (VII), formula (VIII), formula (IX), formula (X), formula (XI), and formula (XII), it is a kind as it is few. Said coloring matter is fixed to the surface of said film.

[0042]Formula (V)

[0043]

[Formula 17]

[0044]In said formula (V), R^4 , R^5 , and R^6 express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-OH$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. m expresses 1, 2, 3, or 4. R^7 expresses the aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z^1 expresses a hydrogen atom, $-NH_2$, $-NHR^8$, $-OH$, or $-COOH$. n expresses 0, 1, or 2. R^8 expresses the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

[0045]As an example (V-1-31) of a compound expressed with said formula (V), what was illustrated to the following table is mentioned suitably. The compound V-6 and R^6 in V-7 mean 3'-Cl, 4'-Cl and 5'-Cl and 6'-Cl.

[0046]

[Table 1]

[0047]

[Table 2]

[0048]Formula (VI)

[0049]

[Formula 18]

[0050]In said formula (VI), R^{11} , R^{12} , and R^{13} express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-OH$, an aliphatic hydrocarbon group of the carbon

numbers 1-10 which may be replaced, or an aromatic hydrocarbon group that may be replaced. m expresses 1 or 2. R¹⁴ and R¹⁵ express a hydrogen atom, an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, or an aromatic hydrocarbon group that may be replaced. X¹⁻ expresses a counter ion. R¹⁶ expresses an aliphatic hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-10. Z² expresses a hydrogen atom, -NH₂, -NHR¹⁷, -OH, or -COOH. n expresses 0, 1, or 2. R¹⁷ expresses an aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. However, when all of R¹⁴, R¹⁵, and R¹⁶ are bases other than a hydrogen atom, Z² expresses -NH₂, -NHR¹⁷, -OH, or -COOH, and n expresses 1 or 2.

[0051]As an example (VI-1 - 12) of a compound expressed with said formula (VI), what was illustrated to the following table is mentioned suitably.

[0052]

[Table 3]

[0053]Formula (VII)

[0054]

[Formula 19]

[0055]In said formula (VII), M² expresses Fe, Ru, or Os. X² expresses a halogen atom, -OH, -CN, or -SCN. R²¹ - R²⁴ express a hydrogen atom, a halogen atom, -NO₂, -COOH, -OH, -NH₂, -NHR²⁵, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, the aromatic hydrocarbon group that may be replaced, or a heterocycle group. R²⁵ expresses the basis, aliphatic hydrocarbon group, or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of R²¹ - the R²⁴ expresses -COOH, -OH, -NH₂, -NHR²⁵, or a pyridyl group.

[0056]As an example (VII-1 - 13) of a compound expressed with said formula (VII), what was illustrated to the following table is mentioned suitably.

[0057]

[Table 4]

[0058]Formula (VIII) [0059]

[Formula 20]

[0060]In said formula (VIII), M^3 expresses Fe, Ru, or Os. X^3 expresses a halogen atom, $-SO_4$, $-ClO_4$, $-OH$, $-CN$, or $-SCN$. n expresses 0, 1, or 2. $R^{31} - R^{36}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^8$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle group. R^{37} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $R^{31} - R^{36}$ expresses the basis chosen from $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{37}$, or a pyridyl group.

[0061]As an example (VIII-1 - 11) of a compound expressed with said formula (VIII), what was illustrated to the following table is mentioned suitably.

[0062]

[Table 5]

[0063]Formula (IX)

[0064]

[Formula 21]

[0065]In said formula (IX), M^4 expresses Fe, Ru, or Os. $R^{41} - R^{51}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{53}$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10, an aromatic hydrocarbon group, or a heterocycle group. R^{53} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. At least one of $R^{41} - R^{51}$ expresses the basis chosen from $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR^{53}$, or a pyridyl group.

[0066]As an example (IX-1 - 4) of a compound expressed with said formula (IX), what was illustrated to the following table is mentioned suitably.

[0067]

[Table 6]

[0068]Formula (X)

[0069]

[Formula 22]

[0070]In said formula (X), M^5 expresses (H)₂, Mg, TiO, VO, Mn, Fe, Co,

nickel, Cu, Zn, GaOH, GaCl, InOH, InCl, or SnO. $R^{61} - R^{64}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, $-NO_2$, $-NH_2$, $-NHR^{65}$, $-OH$, $-COOH$, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, the aromatic hydrocarbon group that may be replaced, or a heterocycle group. At least one of $R^{61} - R^{64}$ expresses $-NH_2$, $-NHR^{65}$, $-OH$, or $-COOH$. R^{65} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced. k, l, m, and n express 1 or 2.

[0071]As an example (X-1-15) of a compound expressed with said formula (X), what was illustrated to the following table is mentioned suitably.

[0072]

[Table 7]

[0073]Formula (XI)

[0074]

[Formula 23]

[0075]In said formula (XI), M^4 expresses (H), Mg, Zn, nickel, Co, Cu, or Pd. $R^{71} - R^{78}$ express a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group, the alkoxy group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced, the aliphatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 which may be replaced, and the aromatic hydrocarbon group that may be replaced. $A^1 - A^4$ express the aromatic hydrocarbon group or heterocycle group which may be replaced. At least one of $A^1 - A^4$ expresses the phenyl group or pyridyl group replaced by $-NH_2$, $-NHR^{79}$, $-OH$, or $-COOH$. R^{79} expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

[0076]As an example (XI-1 - 6) of a compound expressed with said formula (XI), what was illustrated to the following table is mentioned suitably.

[0077]

[Table 8]

[0078]Formula (XII)

[0079]

[Formula 24]

[0080]In said formula (XII), A⁵, - Express the aromatic hydrocarbon group replaced by the aliphatic hydrocarbon group replaced by NH₂, -NHR⁸¹, -OH, -COOH, or a pyridyl group, -NH₂, -NHR⁸¹, -OH, -COOH, or a pyridyl group, or a pyridyl group. R⁸¹ expresses the aliphatic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group of the carbon numbers 1-4 which may be replaced.

[0081]As an example (XII-1 - 19) of a compound expressed with said formula (XII), what was illustrated to the following table is mentioned suitably.

[0082]

[Table 9]

[0083]-- Production of an optical semiconductor electrode -- It can face forming a film chosen from a compound which are said formula (I) - (IV) and is expressed with the surface of said semiconductor material according to a kind at least, and a suitably selected method can be adopted, for example, the following liquid-phase-adsorption methods can be adopted. Make said liquid-phase-adsorption method dip into at least a kind of diluted solution chosen from a compound expressed with said formula (I) - (IV), and said semiconductor material The surface of this semiconductor material, After making Y₁ or a thiol group chosen from a compound expressed with said formula (I) - (IV) react, it is the method of taking out this semiconductor material, washing and drying. [in / at least / a kind]

[0084]As a solvent which is chosen from a compound expressed with said formula (I) - (IV) and which dissolves a kind at least, Ester solvent, such as hydrocarbon system solvents, such as toluene, hexane, and hexadecane, and ethyl acetate, Ether system solvents, such as diethylether and a tetrahydrofuran, dichloromethane, Alcoholic solvent, such as ketone solvent, such as halogen system solvents, such as 1,1,2-trichloroethane, acetone, and cyclohexanone, ethanol, and 1-butanol, or these mixed solvents are mentioned. Also in these, what does not react to a compound expressed with said formula (I) - (IV) is preferred, a hydrocarbon system solvent, an ether system solvent, a halogen system solvent, etc. are specifically preferred, and hydrocarbon system solvents, such as toluene, hexane, and hexadecane, are especially preferred.

[0085]Although the concentration of the compound expressed with general formula (I) in said diluted solution - (IV) is usually suitably chosen by 1.0x10⁻⁴-1.0mol/l., 1.0x10⁻⁴ - especially 1.0x10⁻²mol/l are preferred. Although said reaction may be performed at a room

temperature, in order to promote a reaction, it may carry out in the state where it heated to the temperature below the boiling point if needed, and may carry out by adding a suitable catalyst.

[0086]By a reaction with Y_1 or the thiol group chosen from the compound expressed with the surface, and said formula (I) - (IV) of said semiconductor material in said liquid-phase-adsorption method. [in / at least / a kind] Both do a chemical bond and a chemical adsorption film (a chemical-absorption monomolecular film or a chemical-absorption built up film) is formed in the surface of this semiconductor material as the result. And excessive molecules other than said chemical adsorption film adhering to this semiconductor material are washed and removed by said washing.

[0087]For example, as being chosen from the compound expressed with said formula (I) - (IV), using titanium oxide as said semiconductor material, 3-bromopropyl trichlorosilane is used as a kind as it is few, When producing a modified electrode by said liquid-phase-adsorption method, titanium oxide which is a semiconductor material is first immersed in the solution of 3-bromopropyl trichlorosilane. Then, the chemical reaction shown in drawing 1 arises, 3-bromopropyl trichlorosilane carries out a chemical bond to the surface of titanium oxide which is a semiconductor material, and said chemical adsorption film by 3-bromopropyl trichlorosilane is formed in it.

[0088]Under the present circumstances, when it is hard to produce the formation reaction of said chemical adsorption film, catalysts, such as acid and a base, may be added or it may heat. It is also effective in the surface of titanium oxide which is a semiconductor material beforehand by performing heat treatment, acid treatment, plasma treatment, hot water processing, ozonization, etc. to introduce an active layer into the surface of this titanium oxide.

[0089]A method which faces making said chemical adsorption film and coloring matter which were formed as mentioned above react, combining said coloring matter with this chemical adsorption film, and making it fix, and can adopt the suitably selected method, for example, is illustrated below is employable.

[0090]Said halogen atom and the solution of the coloring matter whose functional group in which a reaction is possible is a carboxyl group are made to immerse first the titanium oxide in which said chemical adsorption film was formed in the surface in a primary method. And this chemical adsorption film and the carbo SHIKIRU group in said coloring matter are made to react. Then, the reaction shown in drawing 2 arises, and said coloring matter joins together and is fixed to the surface of this chemical adsorption film. As a result, said coloring

matter is fixed by the surface of titanium oxide which is a semiconductor material via said chemical adsorption film.

[0091] Said halogen atom and the solution of the coloring matter whose functional group in which a reaction is possible is primary amine are made to immerse first the titanium oxide in which said chemical adsorption film was formed in the surface in the second method. And this chemical adsorption film and the carbo SHIKIRU group in said coloring matter are made to react. Then, the reaction shown in drawing 3 arises, and said coloring matter joins together and is fixed to the surface of this chemical adsorption film. As a result, said coloring matter is fixed by the surface of titanium oxide which is a semiconductor material via said chemical adsorption film.

[0092] As a solvent used when preparing the solution of said coloring matter, For example, ester solvent, such as hydrocarbon system solvents, such as toluene, hexane, and hexadecane, and ethyl acetate, Ether system solvents, such as diethylether and a tetrahydrofuran, dichloromethane, Amide system solvents, such as alcoholic solvent, such as ketone solvent, such as halogen system solvents, such as 1,1 and 2-trichloroethane, acetone, and cyclohexanone, ethanol, and 1-butanol, N.N-dimethylformamide, and N-methyl pyrrolidone, or these mixed solvents are mentioned. Also in these, it is said general formula. It has sufficient solubility to the compound expressed with (V) - (XII), And the formed chemical adsorption film and said general formula What does not react to the compound expressed with (I) - (IV) in itself is preferred, Polar aprotic solvents, such as halogen system solvents, such as ether system solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as toluene, and a tetrahydrofuran, and dichloromethane, and N.N-dimethylformamide, etc. are preferred.

[0093] The semiconductor electrode produced by making it above can absorb sunlight efficiently, can perform energy conversion, is excellent in photoelectric conversion efficiency, stability, and endurance, is easy to manufacture and can be used conveniently for the photoelectric conversion method of this invention and photoelectric conversion device which are mentioned later.

[0094] (A photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method) In the photoelectric conversion method of this invention, the electrode of the couple which was mutually connected so that energization was possible, and has been arranged in an electrolytic solution is irradiated, and a photoelectric conversion reaction is produced. At least one side of the electrodes of this couple in said photoelectric conversion method is an optical semiconductor electrode of said this invention, and other one side is

counterelectrodes. The photoelectric conversion method of this invention can be suitably enforced using the photoelectric conversion device of this invention. The photoelectric conversion device of this invention has a means to connect the electrode of the couple arranged in an electrolytic solution, and the electrode of this couple so that energization is possible, at least one side of the electrodes of this couple is an optical semiconductor electrode of said this invention, and other one side is counterelectrodes.

[0095]- Counterelectrode - as the optical semiconductor electrode (it may be called a "modified electrode") of said this invention, and a counterelectrode used for a pair, Oxidize and it can be hard to be returned, and if stable, lessons will be taken from the material, shape, structure, a size, etc., and restriction in particular is not, and it can choose suitably, for example, can choose from transparent electrodes, such as charges of a plate, such as palladium and black lead, ITO glass, and Nesa glass, etc.

[0096]-A means to connect a pair of electrodes so that energization is possible - as a means to connect the electrode of the couple by said optical semiconductor electrode (modified electrode) and said counterelectrode so that energization is possible, A wire rod, a plate, a printed film, a vacuum evaporation film, etc. which restriction in particular does not have, and can choose suitably according to the purpose, for example, consist of conductive materials, such as a publicly known lead or various metal, carbon, and a metallic oxide, in itself are mentioned suitably.

[0097]- Electrolytic solution - As said electrolytic solution, there is no restriction in particular and it can choose suitably, For example, salts, such as sodium sulfate, potassium chloride, a lithium chloride, and tetraethylammonium perchlorate, Nonaqueous solvents, such as acids, such as alkali, such as sodium hydroxide and potassium carbonate, sulfuric acid, and chloride, solution of the mixture of this, alcohols, and propylene carbonate, etc. can be used. In this invention, the substance in which it is the purpose of planning stability of the photoelectric current characteristic, and also potassium iodide, p-benzoquinone, etc. produce oxidation and a reduction reaction reversibly may be added in proper quantity in said electrolysis room solution.

[0098]- In the photoelectric conversion device and the photoelectric conversion method of photoelectric conversion reaction-this invention, a photoelectric conversion reaction can be produced as follows. That is, the above-mentioned electrode (modified electrode), i.e., said optical semiconductor electrode, and said counterelectrode of a couple

are first immersed into said nature solution of an electric field. Next, monochromatic light which is equivalent to a 300-400-nm ultraviolet area thru/or the absorption wavelength region of the coloring matter made to fix on a semiconductor electrode to said semiconductor electrode, multicolor light which includes one of the zones, Or if it irradiates with white light thru/or multicolor lights, such as sunlight, light energy will be transformed into electrical energy, or hydrogen will occur simultaneously in the electrode surface by the side of a cathode, and oxygen will occur in the electrode surface by the side of an anode.

[0099]In this invention, since the electrode of a special couple mentioned above is used, in addition to the ultraviolet radiation in sunlight, even visible light or a near infrared is efficiently used for a photoelectric conversion reaction, and light energy can be transformed into chemical energy or electrical energy. As a result, synthetic use of lights, such as sunlight, is attained and effective use of light energies, such as sunlight, is attained at high efficiency. And in said optical semiconductor electrode (modified electrode) to be used, Since coloring matter has combined with the surface firmly by the covalent bond and it is not easily desorbed from this optical semiconductor electrode (modified electrode), the characteristic of this optical semiconductor electrode (modified electrode) is stabilized for a long period of time, can be maintained, and can always perform a photoelectric conversion reaction efficiently.

[0100]

[Example]Although the example of this invention is described below, this invention is not limited to these examples at all.

(Example 1)

- It added gradually, agitating violently 25 ml of preparation-alt. titanate acid-tetra-****- propyl of a titanium oxide colloidal solution to the mixed solution of 150 ml of distilled deionized water, and the concentrated nitric acid 1.54g (specific gravity: 1.38). Temperature up was carried out to 80 **, continuing churning, and it held, continuing churning for 8 hours. All the above operations were performed under the dry nitrogen air current. In this way, the milky stable titanium oxide colloidal solution was obtained. Using the rotating evaporator, this colloidal solution was condensed until 40 ml of viscous liquids remained under decompression of 30 ** and 30mmHg.

[0101]- Production of an optical semiconductor electrode (modified electrode) - After coating said titanium oxide colloidal solution with a spin coat method on an ITO glass substrate, it was calcinated at 500

** for 1 hour. The thickness of the semiconductor membrane by the titanium oxide formed on the ITO glass substrate was about 0.3 micrometer. When the structure of the obtained semiconductor membrane was investigated with the X-ray diffraction method, it was a mixture of ANATASU and rutile. By the above, ITO / titanium oxide composite material was obtained. It decided to use this as a substrate. Next, the content of 3-bromopropyl trichlorosilane made said ITO / titanium oxide composite material immersed to the mixed solvent (capacity factor 4:1) of n-hexadecane and a carbon tetrachloride for 2 hours into the solution which is 10^{-3} mol/l. Then, after having taken out this ITO / titanium oxide composite material out of said solution, fully washing using n-hexadecane and acetone and carrying out natural seasoning for 30 minutes under a nitrogen atmosphere, it heated for 30 minutes at 80 **.

[0102]Business of the surface of ITO / titanium oxide composite material processed as mentioned above was carried out, and X linear-light electronic spectral device (the product made by VG: ESCALAB-220i) was observed for it. The measurement result of X-ray photoelectron spectroscopy was shown in drawing 4. In the data shown in drawing 4, near 70 eV, near 180 eV, and near 256 eV, 3 d of Br atom, The signal from 3p and 3s was observed, respectively, and it was checked that 3-bromopropyl trichlorosilane has combined with the titania film currently formed in the surface of ITO / titanium oxide composite material.

[0103]ITO / titanium oxide composite material which 3-bromopropyl trichlorosilane combined with the surface, It was immersed in the dimethylformamide solution (concentration: 5×10^{-4} mol/l) of 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)), and was made to react at 90 ** for 24 hours. ITO / titanium oxide composite material which 3-bromopropyl trichlorosilane combined with the surface using ethanol and acetone were fully washed after ending reaction, and natural seasoning was carried out for 30 minutes under a nitrogen atmosphere. The optical semiconductor electrode (modified electrode) of Example 1 was produced as mentioned above.

[0104]The obtained optical semiconductor electrode (modified electrode) was assuming light pink, and was transparent. The surface of this optical semiconductor electrode (modified electrode) was observed by X-ray photoelectron spectroscopy. The measurement result of X-ray photoelectron spectroscopy was shown in drawing 5. In the data shown in drawing 5, the signals of Br atom near 70 eV, near 180 eV, and near 256 eV decrease in number, The signal from each 3p_{1/2} of I atom of 4-carboxy-2',2',5',7'-tetraiodofluorescein, 3p_{3/2}, three p₅

/ 2 or 4d was observed instead near 930 eV, near 874 eV, near 630 eV, near 620 eV, and near 50 eV.

[0105] When the ultraviolet and visible absorption spectrum was measured, it was the almost same spectral shape as the ethanol solution of 4-carboxy-2',2',5',7'-tetraiodofluorescein. The ultraviolet visible absorption spectrum of the obtained sample was shown in drawing 6. It was checked that 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein is fixed on a titanium oxide layer from the data of drawing 6 via the chemical adsorption film which consists of 3-bromopropyl trichlorosilane. By the above, the optical semiconductor electrode 1 as shown in drawing 7 was produced. the optical semiconductor electrode 1 shown in drawing 7 -- the glass base material 2 top -- the ITO layer 3 and the titanium oxide layer 4 -- and, Having the pigment layer 5 by 3-bromopropyl trichlorosilane and 4-carboxy-2',2',5',7'-tetraiodofluorescein in this order, these lamination sides were covered with the epoxy resin as the adhesive agent 6, and have adhered. It is connected to a part of ITO layer 3 in the state which can energize the lead 7.

This lead 7 is accommodated in the glass tube 8.

[0106] The electrode of the couple by the produced optical semiconductor electrode and the platinum electrode selected as a counterelectrode was connected with the lead used as a means to connect so that energization of the electrode of this couple is possible. The photoelectric conversion device which consists of a lead which connects the electrode of a couple and the electrode of this couple as mentioned above was produced. This photoelectric conversion device was used as the photoelectric conversion device of Example 1.

[0107] (Measurement of photoelectric current) Measurement of photoelectric current was performed as follows using the above-mentioned photoelectric conversion device. That is, as shown in drawing 8, the electrode 1, i.e., the optical semiconductor electrode, and the counterelectrode 9 of the couple were immersed into the electrolytic solution 11. Said electrolytic solution 11 is solution which adds sodium sulfate by 0.1 mol/l and adds potassium iodide at a rate of 0.02 mol/l as an electrolyte to the distilled deionized water. As shown in drawing 8, the photoelectric conversion device was constituted in the potentiostat here, and also the saturated calomel electrode was used as the reference electrode 10.

[0108] The photoelectric current-time response curve when the potential of said optical semiconductor electrode (modified electrode) was held to 0V (vs S C E) and irradiated with white light (the xenon lamp of

500W, illumination 4000lux) was shown in drawing 9 (left-hand side data). The result when the semiconductor electrode which consists only of titanium oxide which is not fixing coloring matter was used as said optical semiconductor electrode (modified electrode) (the below-mentioned comparative example 1) was also shown in drawing 9 (right-hand side data).

[0109]The photoelectric current-time response curve when the potential of said optical semiconductor electrode (modified electrode) was held to 0V (vs S C E) and irradiated with 550-nm monochromatic light (1 mW/cm²) was shown in drawing 10 (left-hand side data). It is clear that photoelectric current will increase from this data compared with the case (the below-mentioned comparative example 1) where coloring matter is not being fixed if coloring matter is being fixed to the modified electrode (photoelectrical pole) (data on the right-hand side of drawing 10). Under the present circumstances, it was checked that gas is emitted from the surface of said optical semiconductor electrode (modified electrode). When it did not irradiate with light, inter-electrode bias voltage was set to 0V and current irradiated with light to hardly flowing, current was observed as for 0V in inter-electrode bias voltage. If this is used [said optical semiconductor electrode (modified electrode)], even if it will not impress external bias voltage, it shows that the photolysis of the water is carried out. After holding the potential of the optical semiconductor electrode (modified electrode) to 0V (vs S C E) and irradiating with white light (the xenon lamp of 500W, illumination 4000lux) for 1 consecutive hour, the photoelectric current-time response curve was measured. The result was shown in Table 10.

[0110](Example 2) In Example 1, it is rhodamine 6G about 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)). (said compound (VI-7)) Outside replaced with is made to be the same as that of Example 1, The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced and the photoelectric conversion device of Example 2 was produced. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 2. The result was shown in Table 10.

[0111](Example 3) In Example 1, It is bis(2,2'-bipyridine 4,4-dicarboxylic acid)ruthenium (II) dithiocyanate about 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)). (said compound (VII-7)) Outside replaced with is made to be the same as that of Example 1, The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced and the photoelectric conversion device of Example 3 was produced. Photoelectric current as well as Example 1 was measured

using the photoelectric conversion device of Example 3. The result was shown in Table 10.

[0112] (Example 4) In Example 1, It is bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine 4,4-dicarboxylic acid) ruthenium (II) JIJKURORIDO about 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)). (said compound (VIII.)) -Like Example 1, the outside replaced with 5 produced the optical semiconductor electrode (modified electrode), and produced the photoelectric conversion device of Example 4.

Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 4. The result was shown in Table 10.

[0113] (Example 5) In Example 1, outside which replaced 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)) with the tetra(n-butyl) ammonium salt of said compound (IX-1) is made to be the same as that of Example 1, The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced and the photoelectric conversion device of Example 5 was produced. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 5. The result was shown in Table 10.

[0114] (Example 6) In Example 1, outside which replaced 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)) with cobalt (tetracarboxy phthalocyaninato) (II) (said compound (X-9)) is made to be the same as that of Example 1, The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced and the photoelectric conversion device of Example 6 was produced. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 6. The result was shown in Table 10.

[0115] (Example 7) In Example 1, They are meso-porphyrin 4,4',4'' and 4'''-tetrabenzoic acid about 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)). (said compound (XI-1)) Outside replaced with is made to be the same as that of Example 1, The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced and the photoelectric conversion device of Example 7 was produced. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 7. The result was shown in Table 10.

[0116] (Example 8) In Example 1, It is (4,4',4'' and 4'''-tetra pyridyl)-meso-porphyrin about 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)). (said compound (XI-6)) Outside replaced with is made to be the same as that of Example 1, The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced and the photoelectric conversion device of Example 8 was produced. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion

device of Example 8. The result was shown in Table 10.

[0117] (Example 9) In Example 1, it is 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)) (the outside replaced with N,N'-bis(2-carboxyethyl)perylene diimide (said compound (XII-2)) like Example 1). The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced and the photoelectric conversion device of Example 9 was produced. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 9. The result was shown in Table 10.

[0118] (Example 10) In Example 1, it is 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (the outside which replaced with said compound (V-8), and used 4-amino-fluorescein (V-20)). The optical semiconductor electrode (modified electrode) was produced like Example 1, and the photoelectric conversion device of Example 10 was produced. The obtained optical semiconductor electrode (modified electrode) was assuming light pink, and was transparent. When the ultraviolet and visible absorption spectrum of this optical semiconductor electrode (modified electrode) was measured, it was the almost same spectral shape as the ethanol solution of 4-amino-fluorescein. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 10. The result was shown in Table 10.

[0119] (Example 11) In Example 1, the outside which replaced with 3-bromopropyl trichlorosilane and used 8-bromooctyltrichlorosilane produced the optical semiconductor electrode (modified electrode) like Example 1, and produced the photoelectric conversion device of Example 11. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 11. The result was shown in Table 10.

[0120] (Example 12) In Example 1, the outside which replaced with 3-bromopropyl trichlorosilane and used 3-chloropropyl methyldiethoxysilane produced the optical semiconductor electrode (modified electrode) like Example 1, and produced the photoelectrolysis device of Example 12. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 12. The result was shown in Table 10.

[0121] (Example 13) In Example 1, the outside which replaced with 3-bromopropyl trichlorosilane and used 8-bromooctyldimethylchlorosilane produced the optical semiconductor electrode (modified electrode) like Example 1, and produced the photoelectric conversion device of Example 13. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 13. The result was shown in Table 10.

[0122] (Example 14) In Example 1, the outside which replaced with 3-bromopropyl trichlorosilane and used 3-bromopropyl trichloro germane produced the optical semiconductor electrode (modified electrode) like Example 1, and produced the photoelectric conversion device of Example 14. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of Example 14. The result was shown in Table 10.

[0123] (Comparative example 1) In Example 1, the outside which did not have ** for 3-bromopropyl trichlorosilane and 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluoresceins produced the modified electrode like Example 1, and produced the photoelectric conversion device of the comparative example 1. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of the comparative example 1. The result was shown in Table 10.

[0124] (Comparative example 2) After forming titanium oxide semiconductor membrane on an ITO glass substrate in Example 1, No chemical-absorption processing by 3-bromopropyl trichlorosilane is performed, The outside which immersed ITO / titanium oxide composite material in the ethanol solution (concentration: 10^{-3} mol/l) of 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein (said compound (V-8)) for 8 hours, The modified electrode was produced like Example 1 and the photoelectric conversion device of the comparative example 2 was produced. When the ultraviolet and visible absorption spectrum of the modified electrode of the comparative example 2 was measured, it was the almost same spectral shape as the ethanol solution of 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of the comparative example 2. The result was shown in Table 10.

[0125] (Comparative example 3) In Example 1, after forming titanium oxide semiconductor membrane on an ITO glass substrate, the outside which replaced with 3-bromopropyl trichlorosilane and used gamma-aminopropyl triethoxysilane produced the modified electrode like Example 1, and produced the photoelectric conversion device of the comparative example 3. Photoelectric current as well as Example 1 was measured using the photoelectric conversion device of the comparative example 3. The result was shown in Table 10.

[0126]

[Table 10]

[0127]

[Effect of the Invention] According to this invention, many problems in

said former can be solved, sunlight can be absorbed efficiently, and energy conversion can be performed, It excels in photoelectric conversion efficiency, stability, and endurance, and a suitable photoelectric conversion device to enforce the photoelectric conversion method using an optical semiconductor electrode with easy manufacture and this optical semiconductor electrode and this photoelectric conversion method can be provided.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]Drawing 1 is a conceptual enlarged drawing for explaining an example in the state where the chemical adsorption film was formed on the surface of the semiconductor material.

[Drawing 2]Drawing 2 is a conceptual enlarged drawing for explaining an example in the state where coloring matter was fixed via the chemical adsorption film on the surface of the semiconductor material.

[Drawing 3]Drawing 3 is a conceptual enlarged drawing for explaining an example in the state where coloring matter was fixed via the chemical adsorption film on the surface of the semiconductor material.

[Drawing 4]Drawing 4 is data in which X linear-light electronic part light spectrum of the surface of this semiconductor material after combining 3-bromopropyl trichlorosilane with the surface of ITO / titanium oxide composite material as a semiconductor material is shown.

[Drawing 5]Drawing 5 on the surface of ITO / titanium oxide composite material as a semiconductor material which 3-bromopropyl trichlorosilane combined. It is data in which X linear-light electronic part light spectrum of the surface of this semiconductor material after combining 4-carboxy-2',4',5',7'-tetraiodofluorescein is shown.

[Drawing 6]Drawing 6 is data in which the ultraviolet and visible absorption spectrum of the modified electrode in Example 1 is shown.

[Drawing 7]Drawing 7 is a section approximate account figure of the modified electrode in Example 1.

[Drawing 8]Drawing 8 is an approximate account figure of the photoelectrolysis device of Example 1.

[Drawing 9]Drawing 9 shows the current-time curve at the time of the white light exposure to a modified electrode [in / in left-hand side data / Example 1], and shows the current-time curve at the time of

the white light exposure to a modified electrode [in / in right-hand side data / the comparative example 1].

[Drawing 10]Drawing 10 shows the current-time curve at the time of the monochromatic light (550 nm) exposure to a modified electrode [in / in left-hand side data / Example 1], and shows the current-time curve at the time of the monochromatic light (550 nm) exposure to a modified electrode [in / in right-hand side data / the comparative example 1].

[Drawing 11]Drawing 11 is data in which the ultraviolet and visible absorption spectrum of the modified electrode in the comparative example 2 is shown.

[Description of Notations]

- 1 Optical semiconductor electrode (modified electrode)
 - 2 Glass base material
 - 3 ITO layer
 - 4 Titanium oxide layer
 - 5 Pigment layer
 - 6 Adhesive agent
 - 7 Lead
 - 8 Glass tube
 - 9 Counterelectrode
 - 10 Contrast electrode
 - 11 Electrolytic solution
 - 12 Potentiostat
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233238

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-338371

(22) 出願日 平成9年(1997)12月9日

(31) 優先権主張番号 特願平8-336161

(32) 優先日 平8(1996)12月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 小野 好之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法

(57) 【要約】

【課題】 効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易な光半導体電極の提供。

【解決手段】 半導体基材と、該半導体基材の表面に吸着された、下記式 (I) $R^1 M^1 Y^1_3$ 、式 (II) $R^1 R^2 M^1 Y^1_2$ 、式 (III) $R^1 R^2 R^3 M^1 Y^1$ 及び式 (IV) $R^1 -SH$ で表される化合物から選択される少なくとも一種による化学吸着膜と、該化学吸着膜の表面に吸着された、ハロゲン原子と反応可能な官能基を有する色素とを有してなることを特徴とする光半導体電極である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体材料と、該半導体材料の表面に形成された、下記式 (I)、式 (II)、式 (III) 及び式 (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種による膜と、該膜の表面に固定された、ハロゲン原子と反応可能な官能基を有する色素とを有してなることを特徴とする光半導体電極。

式 (I) $R^1 M^1 Y^1_3$

式 (II) $R^1 R^2 M^1 Y^1_2$

式 (III) $R^1 R^2 R^3 M^1 Y^1$

式 (IV) $R^1 -SH$

ただし、これらの式中、 R^1 は、ハロゲン原子を少なくとも 1 つ含有する飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は含複素環式基を表す。 R^2 及び R^3 は、 R^1 と同一の基又は飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基を表す。 M^1 は、炭素以外の 4 価の元素を表す。 Y^1 は、加水分解性官能基であり、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表す。

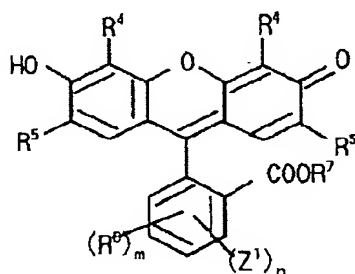
【請求項 2】 ハロゲン原子と反応可能な官能基が、カルボキシル基及び第一級アミンから選択される請求項 1 に記載の光半導体電極。

【請求項 3】 M^1 が、珪素、ゲルマニウム、錫、チタン及びジルコニウムから選択される請求項 1 又は 2 に記載の光半導体電極。

【請求項 4】 色素が、下記式 (V)、式 (VI)、式 (VII)、式 (VIII)、式 (IX)、式 (X)、式 (XI) 及び式 (XII) で表される化合物から選択される少なくとも一種である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光半導体電極。

式 (V)

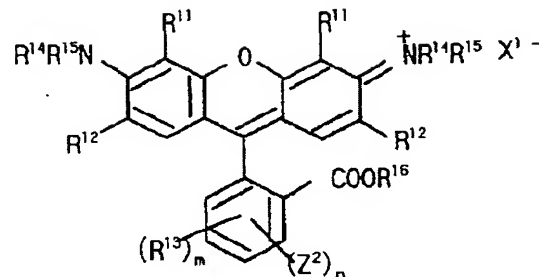
【化 1】



前記式 (V) において、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 m は、1、2、3 又は 4 を表す。 R^7 は、水素原子又は炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 n は、0、1 又は 2 を表す。 R^8 は、置換されていてもよい炭素数 1~4 の脂肪族炭化水素基を表す。

式 (VI)

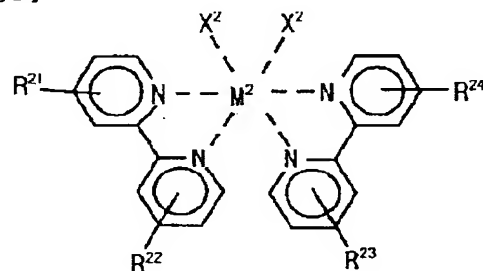
【化 2】



前記式 (VI) において、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 m は、1 又は 2 を表す。 R^{14} 及び R^{15} は、水素原子、置換されていてもよい炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 X^1 は、対イオンを表す。 R^{16} は、水素原子又は炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^2 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 n は、0、1 又は 2 を表す。 R^{17} は、置換されていてもよい炭素数 1~4 の脂肪族炭化水素基を表す。ただし、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} が総て水素原子以外の基である場合、 Z^2 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表し、かつ n は、1 又は 2 を表す。

式 (VII)

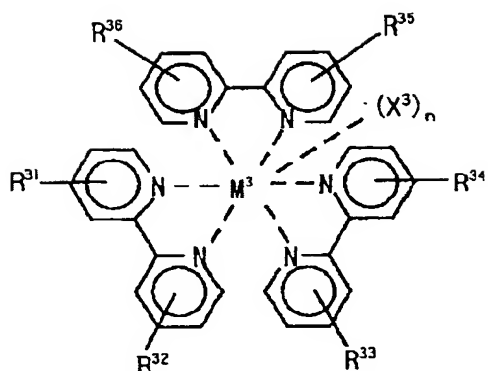
【化 3】



前記式 (VII) において、 M^2 は、Fe、Ru 又は Os を表す。 X^2 は、ハロゲン原子、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 R^{21} ~ R^{24} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 、炭素数 1~10 の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表す。 R^{25} は、置換されていてもよい炭素数 1~4 の基、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 R^{21} ~ R^{24} の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 又はピリジル基を表す。

式 (VIII)

【化 4】

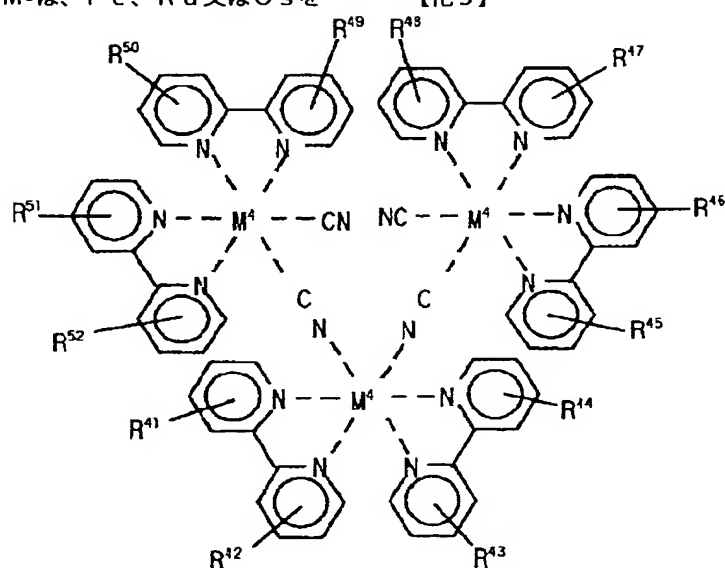


前記式(VIII)において、 M^3 は、Fe、Ru又はOsを

表す。 X^3 は、ハロゲン原子、 $-SO_4$ 、 $-ClO_4$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{37} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

式 (IX)

【化5】

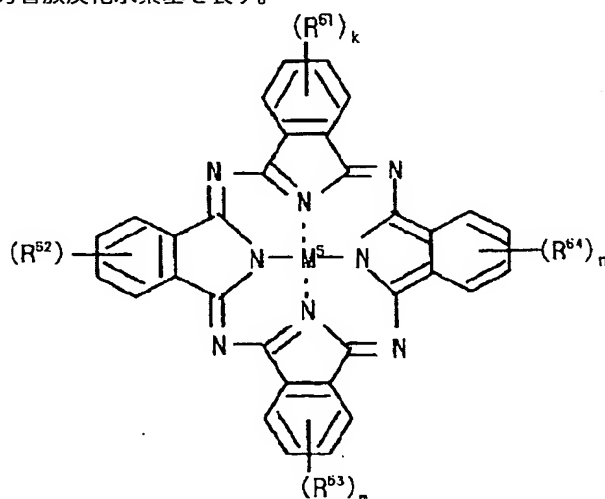


前記式 (IX) において、 M^4 は、Fe、Ru又はOsを表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{53}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{53} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

$R^{41} \sim R^{51}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{53}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

式 (X)

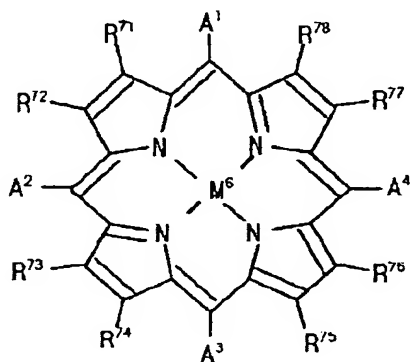
【化6】



前記式 (X) において、 M^5 は、 $(H)_2$ 、 Mg 、 Ti 、 O 、 VO 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 OH 、 $GaCl$ 、 $InOH$ 、 $InCl$ 又は SnO を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{65}$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 R^{65} は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 k 、 l 、 m 及び n は、1又は2を表す。

式 (XI)

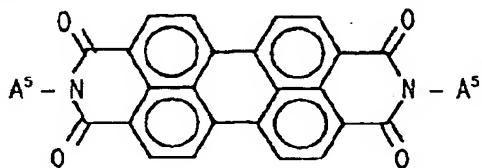
【化7】



前記式 (XI) において、 M^4 は、 $(H)_2$ 、 Mg 、 Zn 、 Ni 、 Co 、 Cu 又は Pd を表す。 $R^{71} \sim R^{78}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1~4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 $A^1 \sim A^4$ は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{79}$ 、 $-OH$ 若しくは $-COOH$ で置換されたフェニル基又はピリジル基を表す。 R^{79} は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式 (XII)

【化8】



前記式 (XII) において、 A^5 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された脂肪族炭化水素基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基、又は、ピリジル基を表す。 R^{81} は、置換されてい

もよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【請求項5】 半導体材料が、酸化チタン、酸化錫、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ及びチタン酸ストロンチウムから選択される請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極。

【請求項6】 半導体材料が酸化チタンである請求項1から4のいずれかに記載の光半導体電極。

【請求項7】 電解質溶液中に配置される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する手段とを有してなり、該一対の電極の内の少なくとも一方が、請求項1から6のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換装置。

【請求項8】 互いに通電可能に接続されかつ電解質溶液中に配置された一対の電極に光を照射して光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、該一対の電極の内の少なくとも一方が、請求項1から6のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法。

【請求項9】 光電変換反応が電気分解反応である請求項8に記載の光電変換方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法に関し、特に、光エネルギーを電気エネルギー等に交換可能な光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 化石燃料の燃焼による地球温暖化や、人口の増加に伴うエネルギー需要の増大は、人類の存亡に関わる大きな問題となっている。太陽光は言うまでもなく、太古以来現在まで、地球の環境を育み、人類を含む総ての生物のエネルギー源となってきた。最近、無限でかつ有害物質を発生しないクリーンなエネルギー源として太陽光を利用することが検討されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する装置としては、シリコンやガリウムヒ素などの無機半導体上にpn接合を形成した太陽電池がよく知られており、遠隔地用あるいは携帯用電子機器の電源などとして実用化されている。しかしながら、これらの太陽電池は、高い変換効率を得られる一方、製造に要するエネルギー及びコストが極めて高いために、エネルギー資源として用いることが難しいという問題がある。

【0003】 一方、光エネルギーを電気エネルギーに変化する別の方法として半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が知られている。ここで用いられる酸化チタン、酸化スズのような酸化物半導体は、前述のシリコンやガリウムヒ素などの半導体と比較して、はるかに低いエネルギー、コストで製造が可能であり、特に変換材料として期待されてい

る、安定な光半導体である酸化チタンや酸化亜鉛等では、そのバンドギャップが3 eVと広く、太陽光の約4%の紫外光しか利用できないため、高いエネルギー変換効率が望めないという問題がある。

【0004】そこで、光半導体の表面に、キサンテン系色素やシアニン色素等の有機色素、トリス(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)等の遷移金属錯体などのバンドギャップの小さい材料を自然吸着させてなる修飾電極を光電極に利用することにより、光エネルギー→電気エネルギー変換効率を向上し得る旨が報告されている(T. Osa, M. Fujihira, *ibid.*, 264, 349 (1976)、Brian O'Regan, Michael Gratzel, *Nature*, 353, 736 (1991)、特開平1-220380号公報等)。

【0005】しかし、以上のような、色素を光半導体の表面に自然吸着させてなる電極では、化学的安定性、電気化学的安定性等が不十分であり、吸着された色素が脱離し易いため、耐久性の面で不十分であるという問題があった。

【0006】以上のような従来における諸問題を解決する技術として、γ-アミノプロピルトリエトキシシランを介して色素を半導体の表面に固定化する方法が提案されている(特開昭55-124964号公報)。しかし、この方法でも半導体の表面に少量の色素しか固定化できず、電極としての機能が十分でないという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易な光半導体電極、該光半導体電極を用いた光電変換方法、及び該光電変換方法を実施するのに好適な光電変換装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、太陽光を有効に吸収し、光エネルギーを電気エネルギー及び化学エネルギーに効率よく変換し得る光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法について鋭意研究を重ねた結果、特定の手法により色素を半導体の表面に固定してなる光半導体電極を光電極として用いると、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、かつ、該光半導体電極は耐久性、安定性に優れることを見出した。本発明は、本発明の発明者等による上記の知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

【0009】<1> 半導体材料と、該半導体材料の表面に形成された、下記式(I)、式(II)、式(III)及

び式(IV)で表される化合物から選択される少なくとも一種による膜と、該膜の表面に固定された、ハロゲン原子と反応可能な官能基を有する色素とを有してなることを特徴とする光半導体電極である。

式(I) $R^1 M^1 Y^1_3$

式(II) $R^1 R^2 M^1 Y^1_2$

式(III) $R^1 R^2 R^3 M^1 Y^1$

式(IV) $R^1 -SH$

ただし、これらの式中、 R^1 は、ハロゲン原子を少なくとも1つ含有する飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は含複素環式基を表す。 R^2 及び R^3 は、 R^1 と同一の基又は飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基を表す。 M^1 は、炭素以外の4価の元素を表す。 Y^1 は、加水分解性官能基であり、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表す。

<2> ハロゲン原子と反応可能な官能基が、カルボキシル基及び第一級アミンから選択される前記<1>に記載の光半導体電極である。

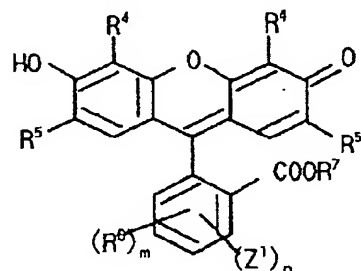
<3> M^1 が、珪素、ゲルマニウム、錫、チタン及びジルコニウムから選択される前記<1>又は<2>に記載の光半導体電極である。

<4> 色素が、下記式(V)、式(VI)、式(VII)、式(VIII)、式(IX)、式(X)、式(XI)及び式(XII)で表される化合物から選択される少なくとも一種である前記<1>から<3>のいずれかに記載の光半導体電極である。

式(V)

【0010】

【化9】

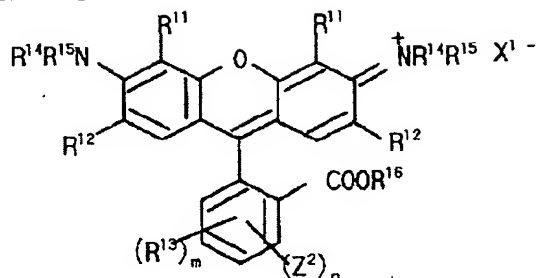


【0011】前記式(V)において、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 m は、1、2、3又は4を表す。 R^7 は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。 Z^1 は、水素原子、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、 $-OH$ 又は $-COOH$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 R^8 は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

式(VI)

【0012】

【化10】

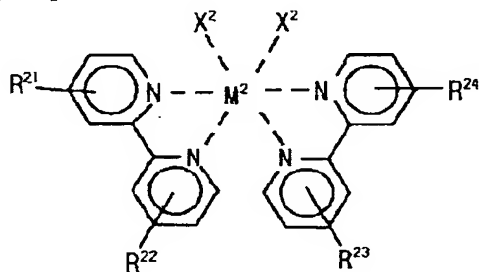


【0013】前記式(VI)において、R¹¹、R¹²及びR¹³は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-OH、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。mは、1又は2を表す。R¹⁴及びR¹⁵は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。X¹⁻は、対イオンを表す。R¹⁶は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。Z²は、水素原子、-NH₂、-NHR¹⁷、-OH又は-COOHを表す。nは、0、1又は2を表す。R¹⁷は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。ただし、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶が総て水素原子以外の基である場合、Z²は、-NH₂、-NHR¹⁷、-OH又は-COOHを表し、かつnは、1又は2を表す。

式(VII)

【0014】

【化11】

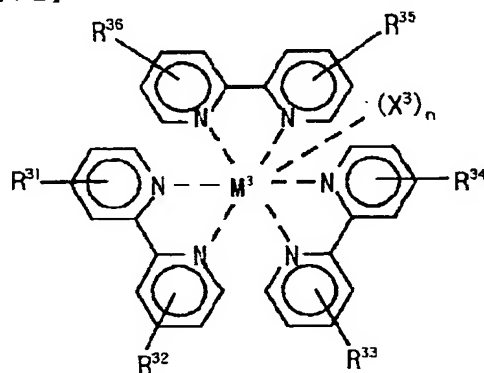
【0015】前記式(VII)において、M²は、Fe、R

u又はOsを表す。X²は、ハロゲン原子、-OH、-CN又は-SCNを表す。R²¹~R²⁴は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表す。R²⁵は、置換されていてもよい炭素数1~4の基、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。R²¹~R²⁴の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵又はピリジル基を表す。

式(VIII)

【0016】

【化12】

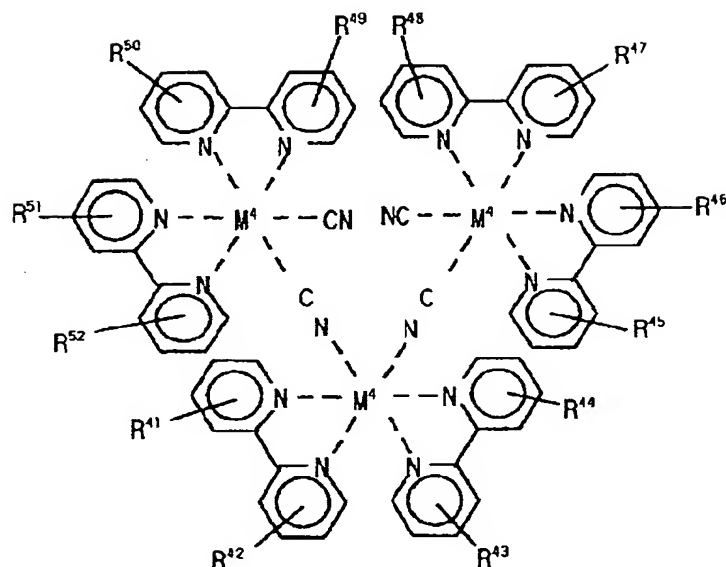


【0017】前記式(VIII)において、M³は、Fe、Ru又はOsを表す。X³は、ハロゲン原子、-SO₄、-ClO₄、-OH、-CN又は-SCNを表す。nは、0、1又は2を表す。R³¹~R³⁶は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR³⁷、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。R³⁷は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。R³¹~R³⁶の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR³⁷又はピリジル基から選択される基を表す。

式(IX)

【0018】

【化13】



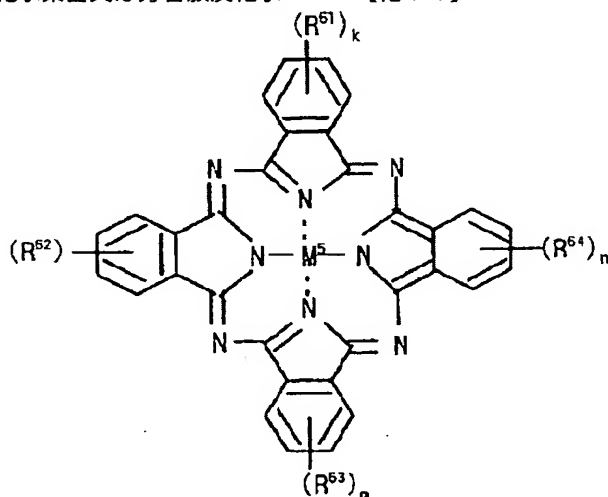
【0019】前記式 (IX) において、 M^4 は、Fe、Ru又はOsを表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{53}$ 、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{53} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水

素基を表す。 $R^{41} \sim R^{51}$ の少なくとも一つは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{53}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

式 (X)

【0020】

【化14】

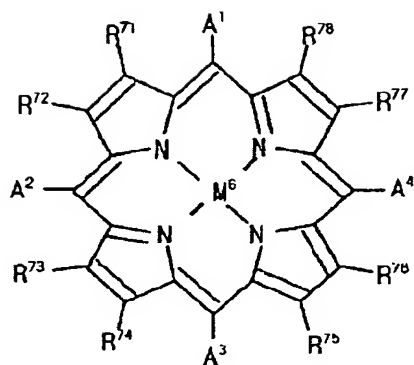


【0021】前記式 (X) において、 M^5 は、 $(\text{H})_2$ 、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InOH、InCl又はSnOを表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{65}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $R^{61} \sim R^{64}$ の少なくとも一つは、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{65}$ 、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{COOH}$ を表す。 R^{65} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 k 、 l 、 m 及び n は、1又は2を表す。

式 (XI)

【0022】

【化15】

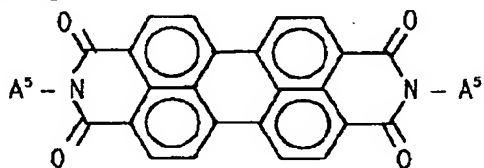


【0023】前記式(XI)において、 M^4 は、 $(H)_2$ 、 Mg 、 Zn 、 Ni 、 Co 、 Cu 又は Pd を表す。 $R^{71} \sim R^{78}$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。 $A^1 \sim A^4$ は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{79}$ 、 $-OH$ 若しくは $-COOH$ で置換されたフェニル基又はピリジル基を表す。 R^{79} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

式(XII)

【0024】

【化16】



【0025】前記式(XII)において、 A^5 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された脂肪族炭化水素基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基、又は、ピリジル基を表す。 R^{81} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【0026】<5> 半導体材料が、酸化チタン、酸化錫、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ及びチタン酸ストロンチウムから選択される前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極である。

<6> 半導体材料が酸化チタンである前記<1>から<4>のいずれかに記載の光半導体電極である。

<7> 電解質溶液中に配置される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する手段とを有してなり、該一対の電極の内の少なくとも一方が、前記<1>から<6>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴

とする光電変換装置である。

<8> 互いに通電可能に接続されかつ電解質溶液中に配置された一対の電極に光を照射して光電変換反応を生じさせる光電変換方法であって、該一対の電極の内の少なくとも一方が、前記<1>から<6>のいずれかに記載の光半導体電極であることを特徴とする光電変換方法である。

<9> 光電変換反応が電気分解反応である前記<8>に記載の光電変換方法である。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光半導体電極、光電変換装置及び光電変換方法につき詳細に説明する。

【0028】(光半導体電極) 本発明の光半導体電極は、半導体材料と、該半導体材料の表面に形成された膜と、該膜の表面に固定された色素とを有してなる。

【0029】—半導体材料—

前記半導体材料の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記半導体材料は基材として用いられる。前記基材としては、例えば、半導体材料のみからなる基材であってもよいし、ガラス等の適宜選択した材料による基材上に半導体材料による被覆膜を形成してなる基材であってもよい。前記半導体材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜、 n 型半導体、 p 型半導体等から選択できる。

【0030】 n 型半導体としては、例えば、酸化チタン、硫化カドミウム、チタン酸ストロンチウム、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化スズ、二硫化モリブデンなどが挙げられる。 p 型半導体としては、例えば、リン化ガリウム、ガリウムヒ素、リン化インジウムなどが挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化スズ、酸化タンゲステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、及びチタン酸ストロンチウムが特性、化学的安定性、製造性の点で好ましく、特に酸化チタンが好ましい。

【0031】—膜—

前記膜は、下記式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)で表される化合物から選択される少なくとも一種による化学吸着膜(化学吸着単分子膜又は化学吸着累積膜)である。

式(I) $R^1 M^1 Y^{13}$

式(II) $R^1 R^2 M^1 Y^{12}$

式(III) $R^1 R^2 R^3 M^1 Y^1$

式(IV) $R^1 -SH$

ただし、これらの式中、 R^1 は、ハロゲン原子を少なくとも1つ含有する飽和又は不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は含複素環式基を表す。 R^2 及び R^3 は、 R^1 と同一の基又は飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基を表す。 M^1 は、炭素以外の4価の元素を表す。 Y

¹ は、加水分解性官能基であり、ハロゲン原子又はアルコキシ基を表す。

【0032】前記膜は、前記半導体材料に、該半導体材料との相互作用の弱い反応基であるハロゲン原子を有する前記式(I)、式(II)、式(III)及び式(IV)で表される化合物から選択される少なくとも一種を反応させて該半導体材料の表面に形成される。

【0033】前記式(I)～(IV)で表される化合物の具体例としては、p-ブromoフェニルトリクロロシラン $[p\text{-BrPhSiCl}_3]$ 、p-ブromoフェニルトリメトキシシラン $[p\text{-BrPhSi(OCH}_3)_3]$ 、o-ブromoフェニルトリクロロシラン $[o\text{-BrPhSiCl}_3]$ 、o-ブromoフェニルトリメトキシシラン $[o\text{-BrPhSi(OCH}_3)_3]$ 、m-ブromoフェニルトリクロロシラン $[m\text{-BrPhSiCl}_3]$ 、m-ブromoフェニルトリメトキシシラン $[m\text{-BrPhSi(OCH}_3)_3]$ 、(p-ブromoメチル)フェニルトリクロロシラン $[p\text{-BrCH}_2\text{PhSiCl}_3]$ 、(p-ブromoメチル)フェニルトリメトキシシラン $[p\text{-BrCH}_2\text{PhSi(OCH}_3)_3]$ 、ブromoメチルトリクロロシラン $[BrCH_2SiCl_3]$ 、ブromoメチルトリクロロゲルマン $[BrCH_2GeCl_3]$ 、ブromoメチルトリメトキシシラン $[BrCH_2Si(OCH_3)_3]$ 、ブromoメチルトリメトキシゲルマン $[BrCH_2Ge(OCH_3)_3]$ 、ブromoメチルトリエトキシシラン $[BrCH_2Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、ブromoメチルジメチルクロロシラン $[BrCH_2Si(CH_3)_2Cl]$ 、ブromoメチルジメチルクロロゲルマン $[BrCH_2Ge(CH_3)_2Cl]$ 、

【0034】2-ブromoエチルトリクロロシラン $[CH_3CHBrSiCl_3]$ 、2-ブromoエチルトリクロロゲルマン $[CH_3CHBrGeCl_3]$ 、1, 2-ジブromoエチルトリクロロシラン $[BrCH_2CHBrSiCl_3]$ 、1, 2-ジブromoエチルトリクロロゲルマン $[BrCH_2CHBrGeCl_3]$ 、3-ブromoプロピルトリクロロゲルマン $[Br(CH_2)_3GeCl_3]$ 、4-ブromoブチルジメチルクロロシラン $[Br(CH_2)_3Si(CH_3)_2Cl]$ 、3-ブromoプロピルトリクロロシラン $[Br(CH_2)_3SiCl_3]$ 、3-ブromoプロピルトリエトキシシラン $[Br(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、8-ブromoオクチルトリクロロシラン $[Br(CH_2)_8SiCl_3]$ 、8-ブromoオクチルトリメトキシシラン $[Br(CH_2)_8Si(OCH_3)_3]$ 、8-ブromoオクチルトリエトキシシラン $[Br(CH_2)_8Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、8-ブromoオクチルジメチルクロロシラン $[Br(CH_2)_8Si(CH_3)_2Cl]$ 、11-ブromoウンデシルトリクロロシラン $[Br(CH_2)_{11}SiCl_3]$ 、11-

ブromoウンデシルトリメトキシシラン $[Br(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3]$ 、11-ブromoウンデシルトリエトキシシラン $[Br(CH_2)_{11}Si(OCH_2CH_3)_3]$ 、3-ブromoプロピルトリクロロゲルマン $[Br(CH_2)_3GeCl_3]$ 、ブromoメチルトリブromoゲルマン $[BrCH_2GeBr_3]$ 、

【0035】p-クロロフェニルトリクロロシラン $[p\text{-ClPhSiCl}_3]$ 、p-クロロフェニルトリメトキシシラン $[p\text{-ClPhSi(OCH}_3)_3]$ 、m-クロロフェニルトリクロロシラン $[m\text{-ClPhSiCl}_3]$ 、o-クロロフェニルトリメトキシシラン $[o\text{-ClPhSi(OCH}_3)_3]$ 、(p-クロロメチル)フェニルトリクロロシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{PhSiCl}_3]$ 、(p-クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{PhSi(OCH}_3)_3]$ 、(p-クロロメチル)フェニルメチルジクロロシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{PhSi(CH}_3)_2Cl]$ 、(p-クロロメチル)フェニルジメチルクロロシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{PhSi(CH}_3)_2Cl]$ 、(p-クロロメチル)フェニルトリn-ブropoxyキシシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{PhSi(O-n-C}_3\text{H}_7)_3]$ 、((p-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{SiCl}_3]$ 、((p-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2Cl]$ 、

((p-クロロメチル)フェニルエチル)ジメチルクロロシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2Cl]$ 、((p-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン $[p\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3]$ 、((m-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン $[m\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{SiCl}_3]$ 、((m-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン $[m\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2Cl]$ 、((m-クロロメチル)フェニルエチル)ジメチルクロロシラン $[m\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2Cl]$ 、((m-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン $[m\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3]$ 、((o-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン $[o\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{SiCl}_3]$ 、((o-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン $[o\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2Cl]$ 、((o-クロロメチル)フェニルエチル)ジメチルクロロシラン $[o\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(CH}_3)_2Cl]$ 、((o-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン $[o\text{-ClCH}_2\text{Ph(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3]$ 、

【0036】クロロメチルトリクロロシラン $[Cl_3CSiCl_3]$ 、トリクロロメチルトリクロロシラン $[C$

$\text{ICH}_2\text{SiCl}_3$]、トリクロロメチルトリクロロゲルマン $[\text{ClCH}_2\text{GeCl}_3]$ 、クロロメチルトリメトキシシラン $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、クロロメチルトリエトキシシラン $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、クロロメチルトリメトキシゲルマン $[\text{ClCH}_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)_3]$ 、クロロメチルジメチルクロロシラン $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、クロロメチルメチルジクロロシラン $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$ 、クロロメチルメチルジエトキシシラン $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$ 、クロロメチルメチルジイソプロポキシシラン $[\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ 、ビス(クロロメチル)ジクロロシラン $[(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCl}_2]$ 、ビス(クロロメチル)メチルクロロシラン $[(\text{ClCH}_2)_2\text{SiCH}_3\text{Cl}]$ 、1-クロロエチルトリクロロシラン $[\text{ClCHCH}_3\text{SiCl}_3]$ 、1, 2-ジクロロエチルトリクロロシラン $[\text{CH}_2\text{ClCHClSiCl}_3]$ 、(ジクロロメチル)トリクロロシラン $[\text{CHCl}_2\text{SiCl}_3]$ 、(ジクロロメチル)メチルジクロロシラン $[\text{CHCl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$ 、(ジクロロメチル)ジメチルクロロシラン $[\text{CHCl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、2-クロロエチルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3]$ 、2-クロロエチルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、2-クロロエチルメチルジクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3]$ 、2-クロロエチルメチルジメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3]$ 、2-(クロロメチル)アリルトリクロロシラン $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_3]$ 、1-(クロロメチル)アリルトリクロロシラン $[\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})=\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$ 、3-クロロプロピルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3]$ 、3-クロロプロピルトリクロロゲルマン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{GeCl}_3]$ 、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、3-クロロプロピルジメチルゲルマン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$ 、3-クロロプロピルフェニルジクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiPhCl}_2]$ 、3-クロロプロピルジメチルメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)]$ 、3-クロロプロピルトリメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、3-クロロプロピルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2]$ 、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]$ 、4-クロロブチルジメチルクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、8-クロロオクチルトリクロロシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3]$ 、8-クロロオクチルトリメトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、8-クロロオクチルトリエトキシシラン $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

【0037】 p-ヨードフェニルトリクロロシラン $[\text{p-ICH}_2\text{PhSiCl}_3]$ 、p-ヨードフェニルトリメトキシシラン $[\text{p-ICH}_2\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3]$ 、(p-ヨードメチル)フェニルトリクロロシラン $[\text{p-ICH}_2\text{PhSiCl}_3]$ 、(p-ヨードメチル)フェニルトリメトキシシラン $[\text{p-ICH}_2\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3]$ 、ヨードメチルトリクロロシラン $[\text{ICH}_2\text{SiCl}_3]$ 、ヨードメチルトリメトキシシラン $[\text{ICH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、ヨードメチルトリエトキシシラン $[\text{ICH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、3-ヨードプロピルトリクロロシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3]$ 、3-ヨードプロピルトリメトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、3-ヨードプロピルトリエトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、8-ヨードオクチルトリクロロシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3]$ 、8-ヨードオクチルトリメトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、8-ヨードオクチルトリエトキシシラン $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、

【0038】 (3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン $[\text{CH}_2\text{OCHCH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、アセトキシエチルトリクロロシラン $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$ 、アセトキシエチルトリエトキシシラン $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3]$ 、アセトキシエチルトリメトキシシラン $[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 、3-ブロモプロピルチオール $[\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ 、8-ブロモオクチルチオール $[\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$ 、8-ブロモウンデシルチオール $[\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}]$ 、p-ブロモフェニルチオール $[\text{p-BrPhSH}]$ 、o-ブロモフェニルチオール $[\text{o-BrPhSH}]$ 、m-ブロモフェニルチオール $[\text{m-BrPhSH}]$ 、(p-ブロモメチル)フェニルチオール $[\text{p-BrCH}_2\text{PhSH}]$ 、3-クロロプロピルチオール $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ 、8-クロロオクチルチオール $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$ 、p-クロロフェニルチオール $[\text{p-ClPhSH}]$ 、o-クロロフェニルチオール $[\text{o-ClPhSH}]$ 、m-クロロフェニルチオール $[\text{m-ClPhSH}]$ 、(p-クロロメチル)フェニルチオール $[\text{p-ClCH}_2\text{PhSH}]$ 、3-ヨードプロピルチオール $[\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{SH}]$ 、8-ヨードオクチルチオール $[\text{I}(\text{CH}_2)_8\text{SH}]$ 、p-ヨードフェニルチオール $[\text{o-IPhSH}]$ 、m-ヨードフェニルチオール $[\text{m-IPhSH}]$ 、(p-ヨードメチル)フェニルチオール $[\text{p-ICH}_2\text{PhSH}]$ 、

H)などが挙げられる。なお、これらの式中、「Ph」はフェニル基又はフェニレン基を表す。これらの化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0039】これらの化合物の中でも、合成が容易で、種類が豊富であり、反応性が高く、結合の強度が高い等の点でシラン化合物が好ましい。なお、前記式(I)で表される化合物に該当するもの場合は3つのY¹が、前記式(II)で表される化合物に該当しかつR²がR¹と同じであるもの場合は2つのY¹とR²とが、及び、前記(III)で表される化合物に該当しかつR²及びR³がR¹と同じであるもの場合はY¹とR²とR³とが、それぞれ前記半導体基材の表面における水酸基等と反応して共有結合を形成するので、該化合物の1分子当たりの前記半導体材料との結合力がより強固である。

【0040】また、これらの化合物の中でも、前記式(II)に該当しかつR²が炭素数1~20の飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基であるもの場合はY¹とR²とが、及び、前記(III)に該当しかつR²及びR³が炭素数1~20の飽和若しくは不飽和の、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基若しくは含複素環式基であるもの場合はY¹のみが、それぞれ前記半導体材料の表面における水酸基等と反応して共有結合を形成するので、上述の化合物の1分子当たりの前記半導体材料との結合の数を少なくすることことができ、より多くの上述の化合物を前記半導体材料の表面に導入することができる。

【0041】-色素-

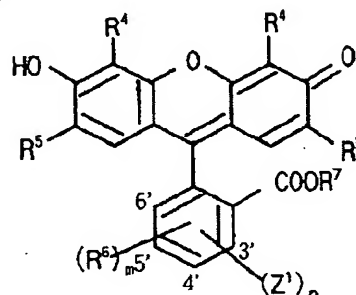
前記色素は、ハロゲン原子と反応可能な官能基を少なくとも一つ有しており、増感作用を示すものであればよく、下記式(V)、式(VI)、式(VII)、式(VIII)、式(IX)、式(X)、式(XI)及び式(XII)で表される化合

物から好適に選択される少なくとも一種である。前記色素は、前記膜の表面に固定される。

【0042】式(V)

【0043】

【化17】



【0044】前記式(V)において、R⁴、R⁵及びR⁶は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-OH、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、又は置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。mは、1、2、3又は4を表す。R⁷は、水素原子又は炭素数1~10の脂肪族炭化水素基を表す。Z¹は、水素原子、-NH₂、-NHR⁸、-OH又は-COOHを表す。nは、0、1又は2を表す。R⁸は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表す。

【0045】前記式(V)で表される化合物の具体例(V-1~31)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。なお、化合物V-6及びV-7におけるR⁶は、3'-Cl、4'-Cl、5'-Cl及び6'-Clを意味する。

【0046】

【表1】

化合物No.	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Z ¹
V-1	H	H	H	H	H
V-2	H	Br	H	H	H
V-3	Br	NO ₂	H	H	H
V-4	Br	Br	H	H	H
V-5	I	I	H	H	H
V-6	Br	Br	3', 4', 5', 6' - Cl ₄	H	—
V-7	I	I	3', 4', 5', 6' - Cl ₄	H	—
V-8	H	H	H	H	4' - COOH
V-9	H	H	H	H	5' - COOH
V-10	Br	Br	H	H	4' - COOH
V-11	Br	Br	H	H	5' - COOH
V-12	I	I	H	H	4' - COOH
V-13	I	I	H	H	5' - COOH
V-14	H	H	4' - NO ₂	H	H
V-15	H	H	5' - NO ₂	H	H
V-16	Br	Br	4' - NO ₂	H	H
V-17	Br	Br	5' - NO ₂	H	H
V-18	I	I	4' - NO ₂	H	H
V-19	I	I	5' - NO ₂	H	H
V-20	H	H	H	H	4' - NH ₂

【0047】

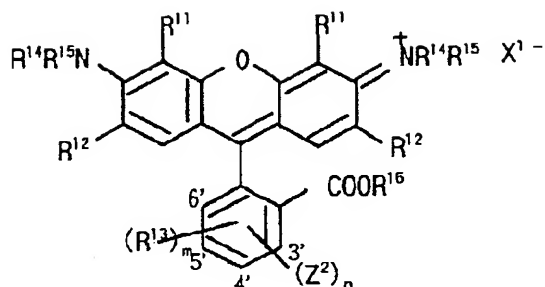
【表2】

化合物No.	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Z
V-21	H	H	H	H	5' - NH ₂
V-22	Br	Br	H	H	4' - NH ₂
V-23	Br	Br	H	H	5' - NH ₂
V-24	I	I	H	H	4' - NH ₂
V-25	I	I	H	H	5' - NH ₂
V-26	H	H	H	H	4' - OH
V-27	H	H	H	H	5' - OH
V-28	Br	Br	H	H	4' - OH
V-29	Br	Br	H	H	5' - OH
V-30	I	I	H	H	4' - OH
V-31	I	I	H	H	5' - OH

【0048】式 (VI)

【0049】

【化18】



【0050】前記式(VI)において、R¹¹、R¹²及びR¹³は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-OH、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。mは、1又は2を表す。R¹⁴及びR¹⁵は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化

水素基、又は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。X¹⁻は、対イオンを表す。R¹⁶は、水素原子又は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表す。Z²は、水素原子、-NH₂、-NHR¹⁷、-OH又は-COOHを表す。nは、0、1又は2を表す。R¹⁷は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基を表す。ただし、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶が総て水素原子以外の基である場合、Z²は、-NH₂、-NHR¹⁷、-OH又は-COOHを表し、かつnは、1又は2を表す。

【0051】前記式(VI)で表される化合物の具体例(VI-1～12)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0052】

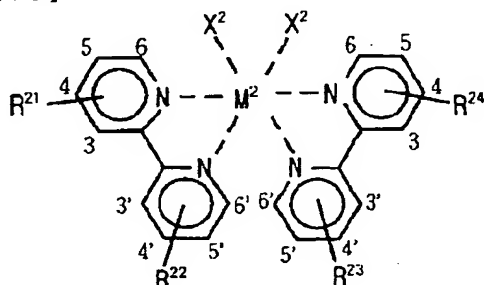
【表3】

化合物 No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	Z ²	X ¹⁻
VI-1	H	H	H	H	H	H	H	Cl ⁻
VI-2	H	H	H	CH ₃	H	H	H	ClO ₄ ⁻
VI-3	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	ClO ₄ ⁻
VI-4	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl ⁻
VI-5	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	H	ClO ₄ ⁻
VI-6	H	H	H	H	H	CH ₃	H	Cl ⁻
VI-7	H	H	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	Cl ⁻
VI-8	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	ClO ₄ ⁻
VI-9	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4'-COOH	Cl ⁻
VI-10	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	5'-COOH	Cl ⁻
VI-11	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	4'-NH ₂	Cl ⁻
VI-12	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	5'-NH ₂	Cl ⁻

【0053】式(VII)

【0054】

【化19】



【0055】前記式(VII)において、M²は、Fe、Ru又はOsを表す。X²は、ハロゲン原子、-OH、-

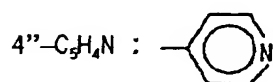
CN又は-SCNを表す。R²¹～R²⁴は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、又は、複素環基を表す。R²⁵は、置換されていてもよい炭素数1～4の基、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。R²¹～R²⁴の少なくとも一つは、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR²⁵又はピリジル基を表す。

【0056】前記式(VII)で表される化合物の具体例(VII-1～13)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0057】

【表4】

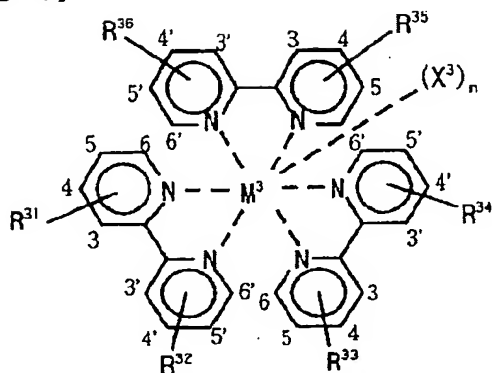
化合物 No.	R^{21}, R^{24}	R^{22}, R^{23}	M^2	X^2
VII-1	4'-COOH	4-COOH	Fe	Cl
VII-2	4'-COOH	4-COOH	Fe	OH
VII-3	4'-COOH	4-COOH	Ru	Cl
VII-4	5'-COOH	5-COOH	Ru	Br
VII-5	4'-COOH	4-COOH	Ru	OH
VII-6	4'-COOH	4-COOH	Ru	CN
VII-7	4'-COOH	4-COOH	Ru	SCN
VII-8	4'-CH ₃	4-COOH	Ru	SCN
VII-9	H	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	Ru	SCN
VII-10	4'-(4'-C ₅ H ₄ N)	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	Ru	SCN
VII-12	4'-COOH	4-COOH	Os	Cl
VII-13	4'-COOH	4-COOH	Os	SCN



【0058】式(VIII)

【0059】

【化20】

【0060】前記式(VIII)において、 M^3 は、Fe、R

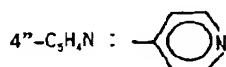
u又はOsを表す。 X^3 は、ハロゲン原子、 $-SO_4$ 、 $-ClO_4$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 又は $-SCN$ を表す。 n は、0、1又は2を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^8$ 、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。 R^{37} は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。 $R^{31} \sim R^{36}$ の少なくとも一つは、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{37}$ 又はピリジル基から選択される基を表す。

【0061】前記式(VIII)で表される化合物の具体例(VIII-1~11)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0062】

【表5】

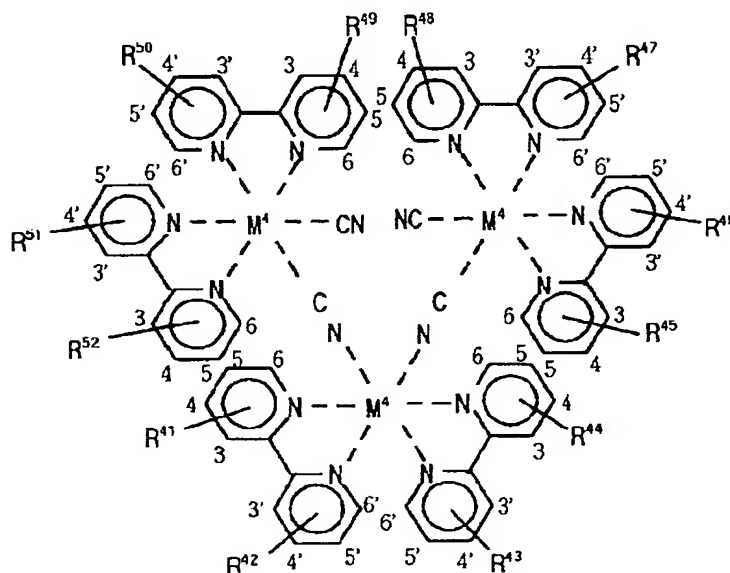
化合物 No.	R ³¹	R ³²	R ³³	R ³⁴	R ³⁵	R ³⁶	M ³	(X ³) _n
VII-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Fe	Cl ₂
VII-2	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Fe	Cl ₂
VII-3	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	3-COOH	3'-COOH	Ru	Cl ₂
VII-4	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru	(ClO ₄) ₂
VII-5	4-COOH	4'-COOH	H	H	H	H	Ru	Cl ₂
VII-6	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru	SO ₄
VII-7	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru	Cl ₂
VII-8	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru	(ClO ₄) ₂
VII-9	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	H	H	H	H	Ru	Cl ₂
VII-10	4-COOH	4-COOH	H	H	H	H	Os	Cl ₂
VII-11	4-COOH	4-COOH	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Os	Cl ₂



【0063】式 (IX)

【化 2 1】

【0064】



【0065】前記式 (IX) において、M⁴は、Fe、Ru又はOsを表す。R⁴¹~R⁵¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-COOH、-OH、-NH₂、-NHR⁵³、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。R⁵³は、置換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。R⁴¹~R⁵¹の少なくとも一つは、-COO

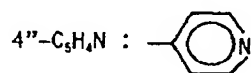
H、-OH、-NH₂、-NHR⁵³又はピリジル基から選択される基を表す。

【0066】前記式 (IX) で表される化合物の具体例 (IX-1~4) としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0067】

【表 6】

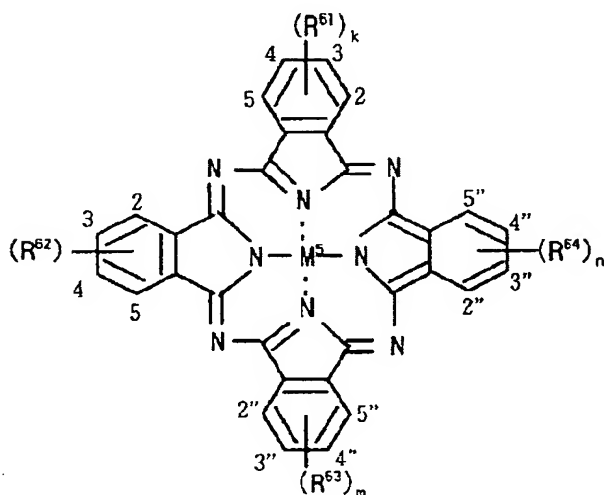
化合物 No.	R ⁴¹ , R ⁴⁴	R ⁴² , R ⁴³	R ⁴⁵ , R ⁴⁸ , R ⁴⁹ , R ⁵²	R ⁴⁶ , R ⁴⁷ , R ⁵⁰ , R ⁵¹	M'
IX-1	4-COOH	4'-COOH	H	H	Ru
IX-2	4-COOH	4'-COOH	4-CH ₃	4'-CH ₃	Ru
IX-3	4-COOH	4'-COOH	4-COOH	4'-COOH	Ru
IX-1	4-(4''-C ₅ H ₄ N)	4'-(4''-C ₅ H ₄ N)	H	H	Ru



【0068】式 (X)

【化22】

【0069】



【0070】前記式 (X) において、M⁵は、(H) 2、Mg、TiO、VO、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、GaOH、GaCl、InOH、InCl又はSnOを表す。R⁶¹~R⁶⁴は、水素原子、ハロゲン原子、-NO₂、-NH₂、-NHR⁶⁵、-OH、-COOH、置換されていてもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。R⁶¹~R⁶⁴の少なくとも一つは、-NH₂、-NHR⁶⁵、-OH又は-COOHを表す。R⁶⁵は、置

換されていてもよい炭素数1~4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。k、l、m及びnは、1又は2を表す。

【0071】前記式 (X) で表される化合物の具体例 (X-1~15) としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0072】

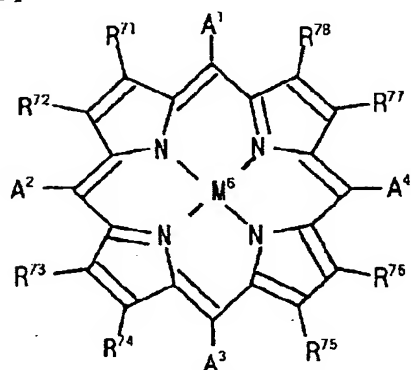
【表7】

化合物 No.	R ⁶¹	R ⁶²	R ⁶³	R ⁶⁴	M ⁵
X-1	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	H ₂
X-2	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Fe
X-3	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Co
X-4	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Ni
X-5	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	Cu
X-6	4-NH ₂	4'-NH ₂	4''-NH ₂	4'''-NH ₂	VO
X-7	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	H ₂
X-8	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Fe
X-9	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Co
X-10	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	Ni
X-11	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	VO
X-12	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	TiO
X-13	4-COOH	4'-COOH	4''-COOH	4'''-COOH	GaOH
X-14	3,4-(COOH) ₂	3',4'-(COOH) ₂	3'',4''-(COOH) ₂	3''',4'''-(COOH) ₂	Co
X-15	3,4-(COOH) ₂	3',4'-(COOH) ₂	3'',4''-(COOH) ₂	3''',4'''-(COOH) ₂	Cu

【0073】式 (XI)

【0074】

【化23】



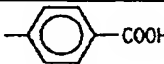
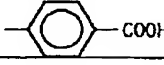

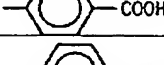
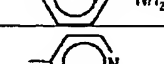

【0075】前記式 (XI) において、M⁴は、(H)₂、Mg、Zn、Ni、Co、Cu又はPdを表す。R⁷¹～

R⁷⁸は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。A¹～A⁴は、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は複素環基を表す。A¹～A⁴の少なくとも一つは、-NH₂、-NHR⁷⁹、-OH若しくは-COOHで置換されたフェニル基又はピリジル基を表す。R⁷⁹は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【0076】前記式 (XI) で表される化合物の具体例 (XI-1～6) としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0077】

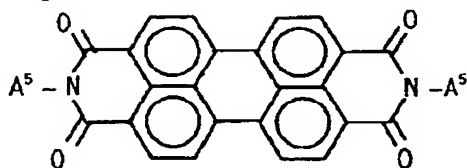
【表8】

化合物 No.	$R^{71} \sim R^{76}$	$A^1 \sim A^4$	M^4
X I-1	H		H_2
X I-2	H		Cu
X I-3	H		Co
X I-4	H		Ni
X I-5	H		H_2
X I-6	H		H_2

【0078】式(XII)

【0079】

【化24】



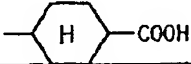
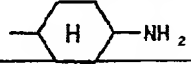
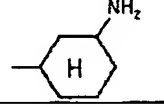
【0080】前記式(XII)において、 A^5 は、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で

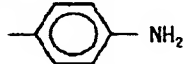
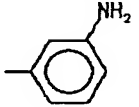
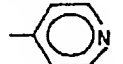
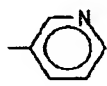
置換された脂肪族炭化水素基、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{81}$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 若しくはピリジル基で置換された芳香族炭化水素基、又は、ピリジル基を表す。 R^{81} は、置換されていてもよい炭素数1～4の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。

【0081】前記式(XII)で表される化合物の具体例(XII-1～19)としては、下記表に例示したものが好適に挙げられる。

【0082】

【表9】

化合物No.	A ⁵
X II-1	$-\text{CH}_2-\text{COOH}$
X II-2	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
X II-3	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
X II-4	
X II-5	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
X II-6	$-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$
X II-7	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
X II-8	$-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$
X II-9	$-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2$
X II-10	
X II-11	
X II-12	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

化合物No.	A ⁵
X II-13	
X II-14	
X II-15	$-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$
X II-16	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$
X II-17	
X II-18	$-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$
X II-19	

【0083】—光半導体電極の作製—

前記半導体材料の表面に、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種による膜を形成するに際しては、適宜選択した方法を採用することができ、例えば以下の液相吸着法を採用することができる。前記液相吸着法は、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種の希薄溶液中に、前記半導体材料を浸漬させ、該半導体材料の表面と、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種における Y₁ 又はチオール基とを反応させた後、該半導体材料を取り出し、洗浄し、乾燥する方法である。

【0084】なお、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種を溶解する溶媒としては、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1, 1, 2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、又はこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中でも、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物と反応しないものが好ましく、具体的には炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒などが好ましく、特にトルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒が

好ましい。

【0085】前記希薄溶液中における、一般式 (I) ~ (IV) で表される化合物の濃度は、通常 1.0×10^{-4} ~ 1.0 mol/l で適宜選択されるが、 1.0×10^{-4} ~ $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ が特に好ましい。また、前記反応は、室温で行ってもよいが、反応を促進するため必要に応じて沸点以下の温度に加熱した状態で行ってもよく、適当な触媒を添加して行ってもよい。

【0086】前記液相吸着法においては、前記半導体材料の表面と、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種における Y₁ 又はチオール基との反応により、両者が化学結合し、その結果として該半導体材料の表面に化学吸着膜（化学吸着単分子膜又は化学吸着累積膜）が形成される。そして、前記洗浄により、該半導体材料に付着する、前記化学吸着膜以外の余分な分子が洗浄・除去される。

【0087】例えば、前記半導体材料として酸化チタンを用い、前記式 (I) ~ (IV) で表される化合物から選択される少なくとも一種として 3-ブロモプロピルトリクロロシランを用いて、前記液相吸着法により修飾電極を作製する場合、まず、半導体材料である酸化チタンを 3-ブロモプロピルトリクロロシランの溶液に浸漬する。すると、図 1 に示す化学反応が生じ、半導体材料である酸化チタンの表面に 3-ブロモプロピルトリクロロシランが化学結合し、3-ブロモプロピルトリクロロシ

ランによる前記化学吸着膜が形成される。

【0088】この際、前記化学吸着膜の形成反応が生じにくい場合には、酸、塩基等の触媒を添加したり、加熱してもよい。また、予め半導体材料である酸化チタンの表面に、熱処理、酸処理、プラズマ処理、熱水処理、オゾン処理等を施すことにより、該酸化チタンの表面に活性層を導入することも有効である。

【0089】以上のようにして形成された前記化学吸着膜と色素とを反応させ、該化学吸着膜に前記色素を結合させ、固定させるに際しては、適宜選択した方法を採用でき、例えば以下に例示するような方法を採用することができる。

【0090】第一の方法においては、まず、前記ハロゲン原子と反応可能な官能基がカルボキシル基である色素の溶液に、前記化学吸着膜が表面に形成された酸化チタンを浸漬させる。そして、該化学吸着膜と、前記色素におけるカルボキシル基とを反応させる。すると、図2に示す反応が生じ、該化学吸着膜の表面に前記色素が結合し、固定される。その結果、半導体材料である酸化チタンの表面に、前記化学吸着膜を介して前記色素が固定化される。

【0091】第二の方法においては、まず、前記ハロゲン原子と反応可能な官能基が第一級アミンである色素の溶液に、前記化学吸着膜が表面に形成された酸化チタンを浸漬させる。そして、該化学吸着膜と、前記色素におけるカルボキシル基とを反応させる。すると、図3に示す反応が生じ、該化学吸着膜の表面に前記色素が結合し、固定される。その結果、半導体材料である酸化チタンの表面に、前記化学吸着膜を介して前記色素が固定化される。

【0092】前記色素の溶液を調製する際に用いる溶媒としては、例えば、トルエン、ヘキサン、ヘキサデカン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、1, 1, 2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、エタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、又はこれらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中でも、前記一般式(V)～(XI)で表された化合物に対し十分な溶解性を有し、かつ形成された化学吸着膜及び前記一般式(I)～(IV)で表される化合物とそれ自体反応しないものが好ましく、トルエン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド等の極性非プロトン性溶媒などが好ましい。

【0093】以上のようにして得られた半導体電極は、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易

であり、後述する本発明の光電変換方法及び光電変換装置に好適に用いることができる。

【0094】(光電変換装置及び光電変換方法) 本発明の光電変換方法においては、互いに通電可能に接続されかつ電解質溶液中に配置された一対の電極に光を照射して光電変換反応を生じさせる。前記光電変換方法における該一対の電極の内の少なくとも一方は、前記本発明の光半導体電極であり、他の一方が対向電極である。本発明の光電変換方法は、本発明の光電変換装置を用いて好適に実施することができる。本発明の光電変換装置は、電解質溶液中に配置される一対の電極と、該一対の電極を通電可能に接続する手段とを有してなり、該一対の電極の内の少なくとも一方が前記本発明の光半導体電極であり、他の一方が対向電極である。

【0095】-対向電極-

前記本発明の光半導体電極(「修飾電極」ということがある)と対に用いる対向電極としては、酸化・還元されにくく、安定なものであればその材料、形状、構造、大きさ等につき特に制限はなく適宜選択することができ、例えば、パラジウム、黒鉛等の板材料、ITOガラス、ネサガラス等の透明電極などから選択することができる。

【0096】-一対の電極を通電可能に接続する手段- 前記光半導体電極(修飾電極)と前記対向電極とによる一対の電極を通電可能に接続する手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、それ自体公知のリード線、あるいは、各種金属、炭素、金属酸化物等の導電性材料からなる線材、板材、印刷膜、蒸着膜などが好適に挙げられる。

【0097】-電解質溶液-

前記電解質溶液としては、特に制限はなく適宜選択することができ、例えば、硫酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム等の塩類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ類、硫酸、塩酸などの酸類、これらの混合物の水溶液、アルコール類、プロピレンカーボネート等の非水溶媒などを使用することができる。また、本発明においては、光電流特性の安定性を図る目的で、更にヨウ化カリウムやp-ベンゾキノンなどの可逆的に酸化・還元反応を生ずる物質を前記電解質溶液中に適量添加してもよい。

【0098】-光電変換反応-

本発明の光電変換装置及び光電変換方法においては、以下のようにして光電変換反応を生じさせることができる。即ち、まず上述の一対の電極、即ち前記光半導体電極(修飾電極)と前記対向電極とを前記電解質溶液中に浸漬する。次に、前記半導体電極に対し、300～400nmの紫外域、乃至、半導体電極上に固定させた色素の吸収波長域に相当する単色光、そのいずれかの帯域を包含する多色光、又は、太陽光などの白色光乃至多色光を照射すると、光エネルギーが電気エネルギーに変換さ

れ、あるいは同時にカソード側の電極表面で水素が発生し、アノード側の電極表面で酸素が発生する。

【0099】本発明においては、上述した特別の一対の電極を用いるため、太陽光における紫外光に加えて可視光あるいは近赤外光までが効率的に光電変換反応に利用され、光エネルギーを化学エネルギー又は電気エネルギーに変換し得る。その結果、太陽光等の光の総合的な利用が可能となり、高い効率で太陽光等の光エネルギーの有効利用が可能になる。しかも、用いる前記光半導体電極（修飾電極）においては、その表面に色素が共有結合により強固に結合しており、容易に該光半導体電極（修飾電極）から脱離することがないので、該光半導体電極（修飾電極）の特性は長期間安定して維持でき、常に効率よく光電変換反応を行うことができる。

【0100】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

一酸化チタンコロイド溶液の調製—

オルトチタン酸—テトラ—イソ—プロピル25mlを、蒸留済の脱イオン水150mlと濃硝酸1.54g（比重：1.38）との混合溶液に、激しく攪拌しながら徐々に添加した。更に、攪拌を続けながら、80℃に昇温し、8時間攪拌を続けながら保持した。なお、以上の操作は総て乾燥窒素気流下で行った。こうして乳白色の安定な酸化チタンコロイド溶液を得た。更に、ロータリーエバポレーターを用いて、このコロイド溶液を30℃、30mmHgの減圧下で粘性液体40mlが残るまで濃縮した。

【0101】—光半導体電極（修飾電極）の作製—
前記酸化チタンコロイド溶液をITOガラス基板上に、スピンコート法でコーティングした後、500℃で1時間焼成した。ITOガラス基板上に形成された酸化チタンによる半導体膜の厚みは、約0.3μmであった。得られた半導体膜の構造をX線回折法により調べたところ、アナタースとルチルとの混合物であった。以上により、ITO/酸化チタン複合材料を得た。これを基材として用いることにした。次に、n-ヘキサデカンと四塩化炭素との混合溶媒（容量比4：1）に対して、3-ブロモプロピルトリクロロシランの含有量が10⁻³mol/lである溶液中に、前記ITO/酸化チタン複合材料を2時間浸漬させた。その後、このITO/酸化チタン複合材料を前記溶液中から取り出し、n-ヘキサデカン及びアセトンを用いて十分に洗浄し、窒素雰囲気下で30分間自然乾燥させた後、更に80℃で30分間加熱した。

【0102】以上のように処理したITO/酸化チタン複合材料の表面をX線光電子分光装置（VG社製：ESCALAB-220i）を用いて観察した。X線光電子分光法の測定結果を図4に示した。図4に示すデータに

おいては、70eV付近、180eV付近、256eV付近にBr原子の3d、3p、3sからのシグナルがそれぞれ観測され、ITO/酸化チタン複合材料の表面に形成されているチタニア膜に、3-ブロモプロピルトリクロロシランが結合していることが確認された。

【0103】さらに、3-ブロモプロピルトリクロロシランが表面に結合したITO/酸化チタン複合材料を、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））のジメチルホルムアミド溶液（濃度：5×10⁻⁴mol/l）に浸漬し、24時間、90℃で反応させた。反応終了後、エタノール及びアセトンを用いて3-ブロモプロピルトリクロロシランが表面に結合したITO/酸化チタン複合材料を十分に洗浄し、窒素雰囲気下で30分間自然乾燥させた。以上のようにして実施例1の光半導体電極（修飾電極）を作製した。

【0104】得られた光半導体電極（修飾電極）は、薄いピンク色を呈しており透明であった。この光半導体電極（修飾電極）の表面をX線光電子分光法により観察した。X線光電子分光法の測定結果を図5に示した。図5に示すデータにおいては、70eV付近、180eV付近及び256eV付近のBr原子のシグナルは減少し、代わって930eV付近、874eV付近、630eV付近、620eV付近及び50eV付近に、4-カルボキシ-2', 2', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインのI原子のそれぞれ3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3p_{5/2}, 4dからのシグナルが観測された。

【0105】また、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、4-カルボキシ-2', 2', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインのエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状であった。図6に、得られた試料の紫外可視吸収吸収スペクトルを示した。図6のデータより、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインが3-ブロモプロピルトリクロロシランからなる化学吸着膜を介して酸化チタン層上に固定化されていることが確認された。以上により、図7に示すような光半導体電極1を作製した。図7に示す光半導体電極1は、ガラス基材2上に、ITO層3、酸化チタン層4、及び、3-ブロモプロピルトリクロロシランと4-カルボキシ-2', 2', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインとによる色素層5をこの順に有してなり、これらの積層面は固着剤6としてのエポキシ樹脂により覆われ、固着されている。ITO層3の一部には、リード線7が通電可能な状態で接続されており、このリード線7は、ガラス管8内に收容されている。

【0106】作製した光半導体電極と、対向電極として選択した白金電極とによる一対の電極を、該一対の電極を通電可能に接続する手段として用いるリード線により接続した。以上のようにして、一対の電極と該一対の電極を接続するリード線とからなる光電変換装置を作製し

た。この光電変換装置を実施例1の光電変換装置とした。

【0107】（光電流の測定）上述の光電変換装置を用いて光電流の測定を以下のようにして行った。即ち、図8に示すように、一対の電極、即ち、光半導体電極1及び対向電極9を電解質溶液11中に浸漬した。前記電解質溶液11は、蒸留した脱イオン水に対し、電解質として硫酸ナトリウムを0.1mol/l、ヨウ化カリウムを0.02mol/lの割合で添加してなる水溶液である。なお、図8に示すように、ここでは光電変換装置をポテンショスタットに構成し、更に飽和カロメル電極を比較電極10として使用した。

【0108】前記光半導体電極（修飾電極）の電位を0V（vs SCE）に保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）を照射した時の光電流－時間応答曲線を図9（左側のデータ）に示した。なお、前記光半導体電極（修飾電極）として、色素を固定していない酸化チタンのみからなる半導体電極を用いたとき（後述の比較例1）の結果も図9（右側のデータ）に示した。

【0109】前記光半導体電極（修飾電極）の電位を0V（vs SCE）に保持して550nmの単色光（1mW/cm²）を照射した時の光電流－時間応答曲線を図10（左側のデータ）に示した。このデータから、修飾電極（光電極）に色素が固定されていると、色素が固定されていない場合（後述の比較例1）に比べて光電流が増加することが明らかである（図10の右側のデータ）。この際、前記光半導体電極（修飾電極）の表面からガスが発生するのが確認された。光を照射しなかった場合は、電極間のバイアス電圧を0Vにすると電流がほとんど流れないのに対し、光を照射した場合は、電極間のバイアス電圧を0Vにしても電流が観測された。これは、前記光半導体電極（修飾電極）を用いると外部バイアス電圧を印加しなくても水が光分解されることを示している。光半導体電極（修飾電極）の電位を0V（vs SCE）に保持して白色光（500Wのキセノンランプ、照度4000lux）を1時間連続で照射した後、光電流－時間応答曲線を測定した。その結果を表10に示した。

【0110】（実施例2）実施例1において、4－カルボキシ－2', 4', 5', 7'－テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V－8））をローダミン6G（前記化合物（VI－7））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例2の光電変換装置を作製した。実施例2の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0111】（実施例3）実施例1において、4－カルボキシ－2', 4', 5', 7'－テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V－8））をビス（2, 2'－

ビピリジン－4, 4'ジカルボン酸）ルテニウム(II)ジチオシアナート（前記化合物（VII－7））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例3の光電変換装置を作製した。実施例3の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0112】（実施例4）実施例1において、4－カルボキシ－2', 4', 5', 7'－テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V－8））をビス（2, 2'－ビピリジン－4, 4'ジカルボン酸）ルテニウム(II)ジクロリド（前記化合物（VIII－5））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例4の光電変換装置を作製した。実施例4の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0113】（実施例5）実施例1において、4－カルボキシ－2', 4', 5', 7'－テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V－8））を前記化合物（IX－1）のテトラ（n－ブチル）アンモニウム塩に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例5の光電変換装置を作製した。実施例5の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0114】（実施例6）実施例1において、4－カルボキシ－2', 4', 5', 7'－テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V－8））を（テトラカルボキシフタロシアニナト）コバルト(II)（前記化合物（X－9））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例6の光電変換装置を作製した。実施例6の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0115】（実施例7）実施例1において、4－カルボキシ－2', 4', 5', 7'－テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V－8））をmeso－ポルフィリン－4, 4', 4'', 4'''－テトラ安息香酸（前記化合物（XI－1））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例7の光電変換装置を作製した。実施例7の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0116】（実施例8）実施例1において、4－カルボキシ－2', 4', 5', 7'－テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V－8））を（4, 4', 4'', 4'''－テトラピリジル）－meso－ポルフィリン（前記化合物（XI－6））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例8の光電変換装置を作製した。実施例8の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行っ

た。その結果を表10に示した。

【0117】（実施例9）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））を（N, N'-ビス（2-カルボキシエチル）ペリレンジイミド（前記化合物（XII-2））に代えた外は実施例1と同様にして、光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例9の光電変換装置を作製した。実施例9の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0118】（実施例10）実施例1において、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））に代えて4-アミノフルオレセイン（V-20）を用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例10の光電変換装置を作製した。なお、得られた光半導体電極（修飾電極）は、薄いピンク色を呈しており透明であった。この光半導体電極（修飾電極）の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、4-アミノフルオレセインのエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状であった。実施例10の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0119】（実施例11）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて8-ブロモオクチルトリクロロシランを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例11の光電変換装置を作製した。実施例11の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0120】（実施例12）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて3-クロロプロピルメチルジエトキシシランを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例12の光電変換装置を作製した。実施例12の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0121】（実施例13）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて8-ブロモオクチルジメチルクロロシランを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例13の光電変換装置を作製した。実施例13の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0122】（実施例14）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えて3-ブロモプロピルトリクロロゲルマンを用いた外は、実施例1と同様にして光半導体電極（修飾電極）を作製し、実施例14の光電変換装置を作製した。実施例14の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行っ

た。その結果を表10に示した。

【0123】（比較例1）実施例1において、3-ブロモプロピルトリクロロシラン及び4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインを用いなかった外は、実施例1と同様にして修飾電極を作製し、比較例1の光電変換装置を作製した。比較例1の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0124】（比較例2）実施例1において、ITOガラス基板上に酸化チタン半導体膜を形成した後、3-ブロモプロピルトリクロロシランによる化学吸着処理を一切行わず、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン（前記化合物（V-8））のエタノール溶液（濃度： 10^{-3}mol/l ）にITO/酸化チタン複合材料を8時間浸漬した外は、実施例1と同様にして修飾電極を作製し、比較例2の光電変換装置を作製した。なお、比較例2の修飾電極の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインのエタノール溶液とほぼ同じスペクトル形状であった。比較例2の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0125】（比較例3）実施例1において、ITOガラス基板上に酸化チタン半導体膜を形成した後、3-ブロモプロピルトリクロロシランに代えてγ-アミノプロピルトリエトキシシランを用いた外は、実施例1と同様にして修飾電極を作製し、比較例3の光電変換装置を作製した。比較例3の光電変換装置を用いて、実施例1と同様にして光電流の測定を行った。その結果を表10に示した。

【0126】

【表10】

	初 期		白色光1時間照射後	
	白色光	550nm	白色光	550nm
実施例1	14.5 μA	1.2 μA	10.3 μA	1.0 μA
実施例2	6.1 μA	0.5 μA	4.7 μA	0.4 μA
実施例3	20.8 μA	2.3 μA	18.6 μA	2.0 μA
実施例4	11.9 μA	1.0 μA	10.1 μA	0.8 μA
実施例5	17.7 μA	1.5 μA	14.9 μA	1.3 μA
実施例6	3.9 μA	0.4 μA	3.3 μA	0.3 μA
実施例7	6.2 μA	0.4 μA	4.9 μA	0.3 μA
実施例8	4.8 μA	0.3 μA	3.4 μA	0.2 μA
実施例9	7.4 μA	0.7 μA	6.1 μA	0.6 μA
実施例10	12.5 μA	1.0 μA	9.0 μA	0.7 μA
実施例11	11.5 μA	1.0 μA	11.0 μA	0.7 μA
実施例12	8.5 μA	0.7 μA	8.0 μA	0.7 μA
実施例13	9.0 μA	0.5 μA	8.0 μA	0.6 μA
実施例14	10.5 μA	0.8 μA	9.0 μA	0.7 μA
比較例1	3.0 μA	0.0 μA	3.0 μA	0.0 μA
比較例2	16.4 μA	2.0 μA	4.0 μA	0.1 μA
比較例3	6.5 μA	0.5 μA	4.0 μA	0.1 μA

【0127】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決し、効率よく太陽光を吸収しエネルギー変換を行うことができ、光電変換効率、安定性、耐久性に優れ、製造が容易な光半導体電極、該光半導体電極を用いた光電変換方法、及び該光電変換方法を実施するのに好適な光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、半導体材料の表面に化学吸着膜が形成された状態の一例を説明するための概念拡大図である。

【図2】図2は、半導体材料の表面に化学吸着膜を介して色素が固定化された状態の一例を説明するための概念拡大図である。

【図3】図3は、半導体材料の表面に化学吸着膜を介して色素が固定化された状態の一例を説明するための概念拡大図である。

【図4】図4は、半導体材料としてのITO/酸化チタン複合材料の表面に3-ブロモプロピルトリクロロシランを結合させた後の該半導体材料の表面のX線光電子分光スペクトルを示すデータである。

【図5】図5は、3-ブロモプロピルトリクロロシランが結合した半導体材料としてのITO/酸化チタン複合材料の表面に、更に4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセインを結合させた後の該半導体材料の表面のX線光電子分光スペクトルを示すデータである。

【図6】図6は、実施例1における修飾電極の紫外可視吸収スペクトルを示すデータである。

【図7】図7は、実施例1における修飾電極の断面概略

説明図である。

【図8】図8は、実施例1の光電気分解装置の概略説明図である。

【図9】図9は、左側のデータが実施例1における修飾電極に対する白色光照射時の電流-時間曲線を示したものであり、右側のデータが比較例1における修飾電極に対する白色光照射時の電流-時間曲線を示したものである。

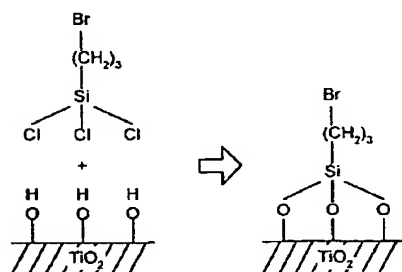
【図10】図10は、左側のデータが実施例1における修飾電極に対する単色光(550nm)照射時の電流-時間曲線を示したものであり、右側のデータが比較例1における修飾電極に対する単色光(550nm)照射時の電流-時間曲線を示したものである。

【図11】図11は、比較例2における修飾電極の紫外可視吸収スペクトルを示すデータである。

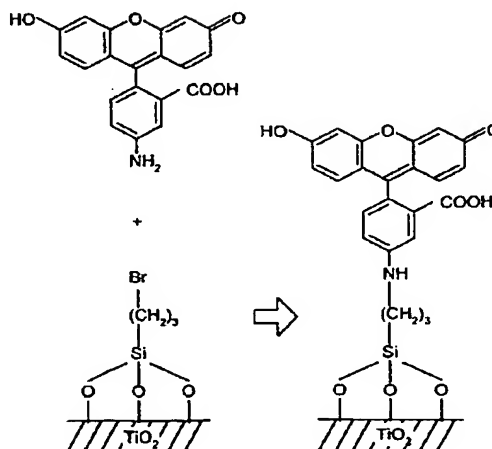
【符号の説明】

- 1 光半導体電極(修飾電極)
- 2 ガラス基材
- 3 ITO層
- 4 酸化チタン層
- 5 色素層
- 6 固着剤
- 7 リード線
- 8 ガラス管
- 9 対向電極
- 10 対照電極
- 11 電解質溶液
- 12 ポテンシオスタット

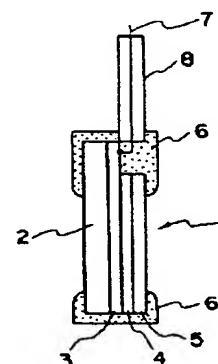
【図1】



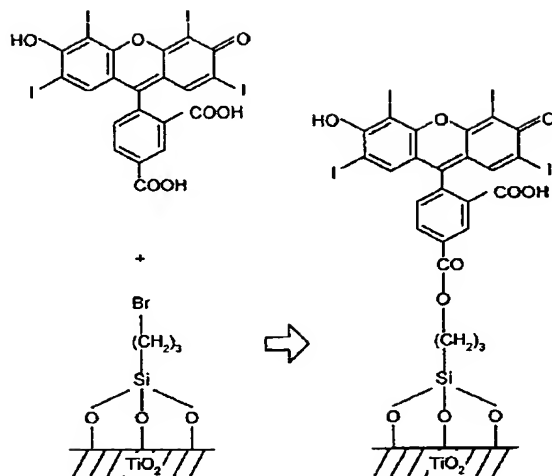
【図2】



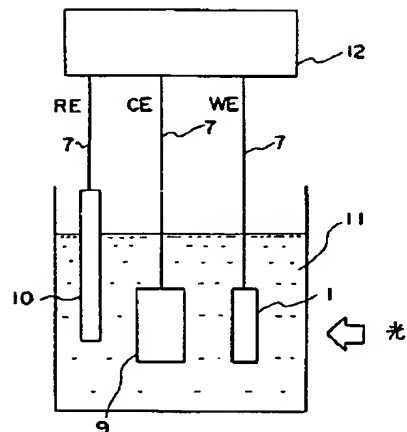
【図7】



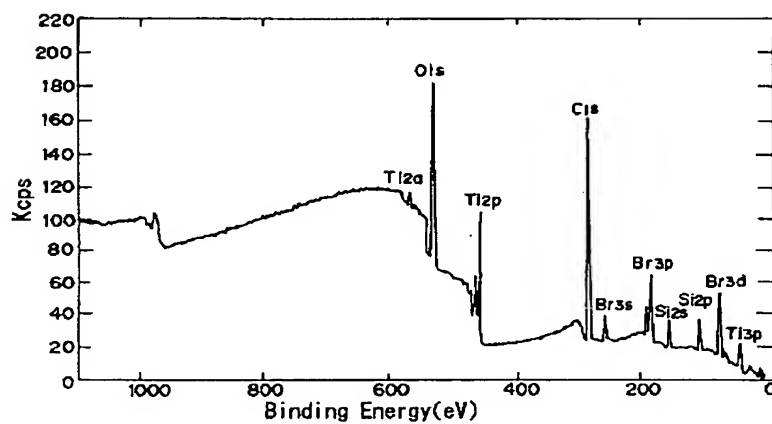
【図3】



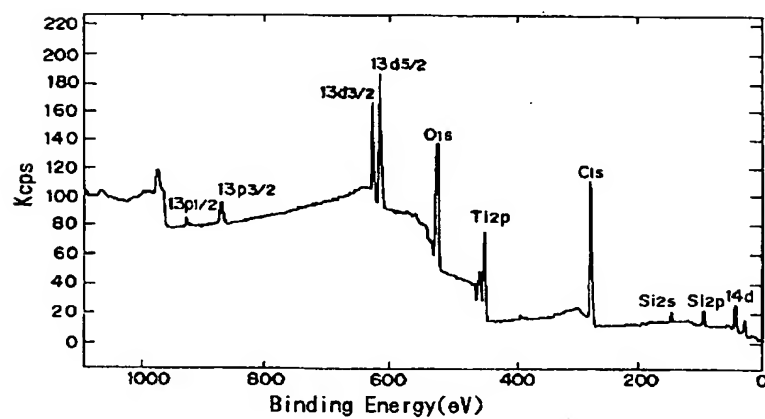
【図8】



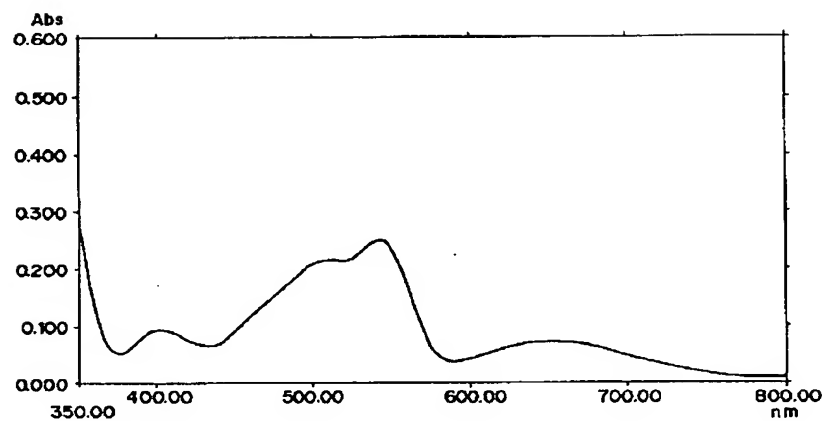
【図4】



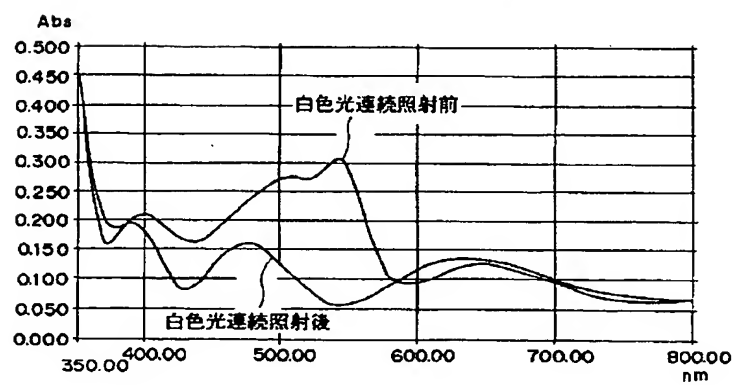
【図5】



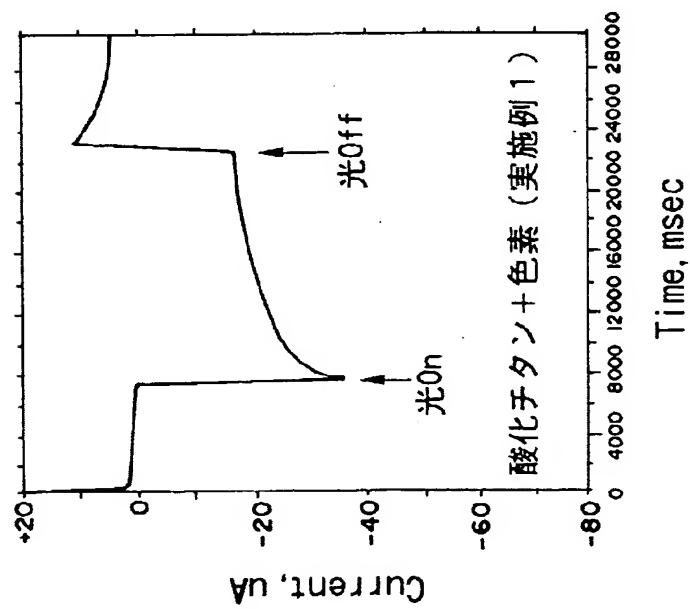
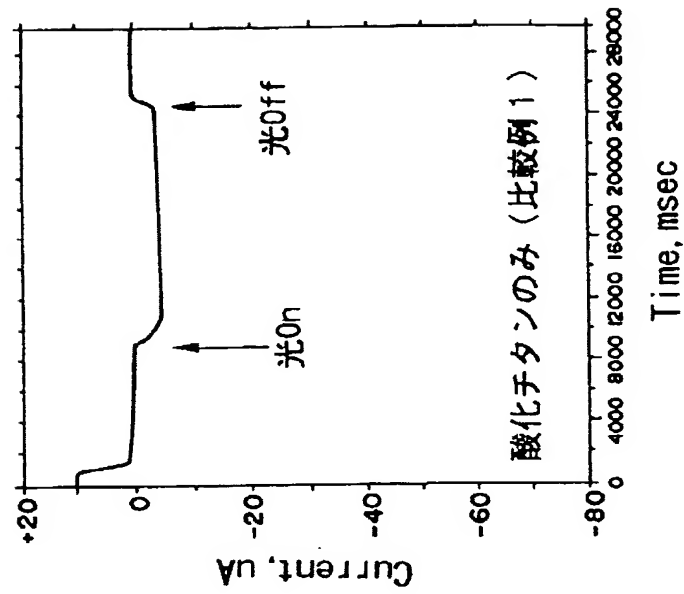
【図6】



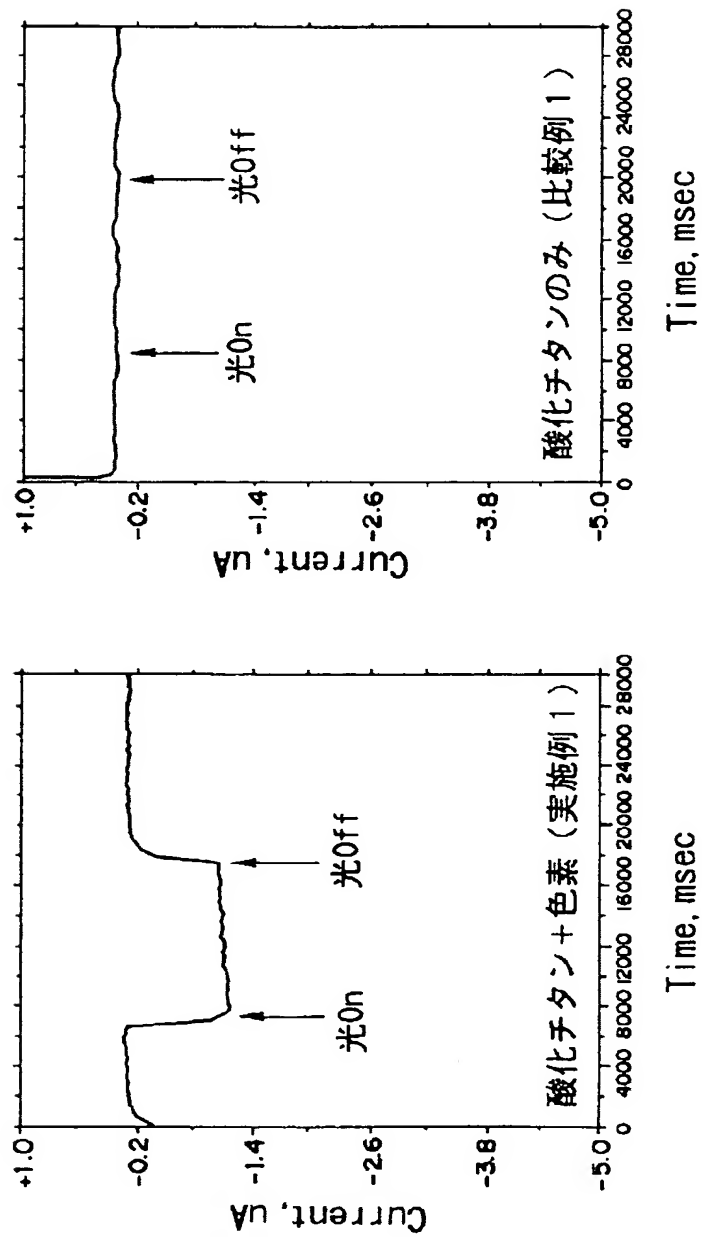
【図11】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内